

UNTERSUCHUNG DER
LENARD'SCHEN HOHLFLAMMENBILDUNG
UND DER EMISSION IM Na-GEPUFFERTEN
BOGEN IN ABHÄNGIGKEIT
VON DER IONISIERUNGSSPANNUNG
DES ELEMENTES

von

ADRIAN FRHR. v. OER

1960

UNTERSUCHUNG DER LENARD'SCHEN HOHLFLAMMENBILDUNG

UND DER EMISSION IM Na-GEPUFFERTEN BOGEN IN

ABHÄNGIGKEIT VON DER IONISIERUNGSSPANNUNG

DES ELEMENTES

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt von

Adrian Frhr. v. Oer
aus Kassel



Referent : Professor Dr. W. Gerlach

Tag der Promotion : 27. Juli 1960

INHALTSVERZEICHNIS

I.	PROBLEMSTELLUNG	1
II.	THEORIE DER LENARD'SCHEN HOHLFLAMME	2
	a) Der Partialdruck ist über den Querschnitt konstant ..	5
	b) Der Partialdruck ist eine Funktion der Temperatur ...	8
III.	MESSMETHODE UND MESSAPPARATUR	13
1.	Bestimmung der Strahlungsstärke des Querschnittes der Entladungssäule	13
	a) Die Kasette	13
	b) Messung des Photostromes	13
	c) Die Abbildung der Lichtquelle	13
2.	Bestimmung der Strahlungsdichteverteilung über den Bogenquerschnitt	14
	a) Die Abbildung der Lichtquelle	14
	b) Die Kasette	15
	c) Die Registrierung des Photostromes	15
IV.	MESSUNG DER STRAHLUNGSDICHTEVERTEILUNG IM BOGEN- QUERSCHNITT	16
1.	Die Messungen	16
2.	Ergebnis und Diskussion der Messungen	19
V.	BEEINFLUSSUNG DER STRAHLUNGSSTÄRKE VON ATOMLINIEN IM MITTELQUERSCHNITT DES BOGENS DURCH PUFFERUNG MIT Na	20
1.	Die Versuchsbedingungen	20
2.	Messungen an Elementen mittlerer Ionisierungsspannung ..	21
3.	Elemente grosser Ionisierungsspannung	23
4.	Elemente sehr kleiner Ionisierungsspannung	24
	Z U S A M M E N F A S S U N G	24



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555225_0082

I. Problemstellung

In der Literatur finden sich viele Hinweise über Emissionsbeeinflussung durch dritte Partner, d.h. eine Änderung der vom Querschnitt des Bogens emittierten Strahlungsstärke der Linie eines Analyseelementes Z durch eine Nebenkomponte in dem auf die Kohlelektrode aufgebrachten Tropfen. Sie kommt zustande durch eine Änderung der räumlichen Verteilung der inneren Zustandsgrößen T, p_e = Elektronendruck, p_z = Partialdruck von Z, welche entweder direkt oder über die äusseren Bedingungen der Entladung eintritt.

Ein noch zu beschreibendes Verfahren ermöglicht es, für die Dauer der Verdampfung verschiedener Analyseelemente die Temperatur des Plasmas um einen konstanten, gleichen Betrag herabzusetzen. Beeinflussungssinn und -größe sollen dann aus individuellen Atomeigenschaften, wie Ionisierungsspannung U_z und Anregungsspannung U_a , erklärt werden.

Die Größe der Beeinflussung hängt eindeutig von der Ionisierungsspannung des Analyseelementes ab. Bei Elementen mit hoher Ionisierungsspannung (z.B. Zn) nimmt die Intensität (Zeitintegral der Strahlungsstärke) von Atomlinien durch Herabsetzen der Temperatur der Säule ab, Elemente mittlerer Ionisierungsspannung zeigen Verstärkung; unerwartet war, dass sie bei Elementen sehr kleiner Ionisierungsspannung (z.B. Cs, Rb und K) fast konstant bleibt. Die von uns entwickelten Überlegungen zeigen, daß für eine Verstärkung der Atomlinien bei Verkleinerung der Temperatur des Plasmas die Voraussetzung eines hohen Ionisierungsgrades der Analyseelemente nicht allein ausreicht; U_z darf nicht zu klein gegen die Anregungsspannung der Linie sein. Bei im Sichtbaren liegenden Linien sind beide Forderungen zusammen unter den im Niederstrombogen gegebenen Bedingungen nur bei Elementen mittlerer U_z -Werte erfüllt.

Hier liegt der Zusammenhang mit der sogenannten Lenard'schen Hohlflamme ¹⁾ ²⁾ ³⁾. Die Richtung der Emissionsbeeinflussung in Abhängigkeit von der Ionisierungsspannung sollte in der Neigung,

-
- 1) Lenard, P.: Ann.Phys. 11, 636 1903 und 17 197 1905
2) Mannkopff, R: Verh. dtsh. phys. ges. 14 16 1933
3) Eberhagen, A.: Z.Phys. 143 312 1955

eine Hohlflamme zu bilden, ihre Entsprechung finden. Bekanntlich hängt auch diese von der Größe der Ionisierungsspannung des Elementes ab. Elemente mit grosser Ionisierungsspannung (wir betrachten hier nur Metalle) haben in der Bogenachse am Ort der höchsten Temperatur auch den größten Emissionskoeffizienten ϵ . Sie bilden also keine Hohlflamme. Bei Elementen mittlerer Ionisierungsspannung (5-6 V) tritt nach Ebernhausen ³⁾ ausgeprägte Hohlflammenbildung auf. Die genannten Beeinflussungsmessungen waren Anlaß, die Hohlflammenbildung auch an Elementen kleinster Ionisierungsspannung, z.B. Cs, zu überprüfen. Tatsächlich wurde eine nur sehr schwach angedeutete Hohlflamme gemessen. Überlegungen zur Theorie der Hohlflammenbildung sollen dieses Verhalten erklären können.

II. Theorie der Lenard'schen Hohlflamme

Der Emissionskoeffizient einer Spektrallinie des neutralen Atoms ist gegeben durch :

$$\epsilon = \frac{1}{4\pi} \cdot A \cdot h\nu \frac{P_z(T)}{kT} (1-c(T, P_z)) \frac{g_m}{Z(T)} \cdot \exp\left(-\frac{eU_a}{kT}\right) \quad (1)$$

ϵ = Emissionskoeffizient der Linie

T = Temperatur

U_a = Anregungsspannung der Linie

U_z = Ionisierungsspannung der Analyselemente

U_G = mittlere Ionisierungsspannung des Grundgases

P_z = Partialdruck des Analyselementes

P_e = Elektronendruck

g_m = stat. Gewicht des oberen Zustandes

Z = Zustandssumme des neutralen Atomes

A = Übergangswahrscheinlichkeit der Linie

c = Ionisierungsgrad des Analyselementes

P = Gesamtdruck

Mit steigender Temperatur strebt die Exponentialfunktion von sehr kleinen Werten dem Grenzwert 1 zu. Die Zustandssumme Z(T) wächst mit der Temperatur, d.h. es tritt eine Verarmung des Grundzustandes ein. Bei konstantem Partialdruck P_z tritt eine Abnahme der Dichte ein. - Bei konstantem Gesamtdruck P wird der Partialdruck P_z mit zunehmender Ionisation infolge Verdrängung durch

die Elektronen abnehmen. Dieser Effekt spielt nur bei sehr grossem Elektronendruck eine Rolle.

Unter gewissen Entladungsbedingungen wird der Partialdruck P_z mit zunehmendem Ionisationsgrad c wegen der gerichteten Wanderung der Emissionsträger im elektrischen Feld abnehmen; c wächst mit der Temperatur.¹⁾ Bei konstantem Partialdruck des Analyseelementes nimmt der Partialdruck der neutralen Atome mit wachsender Temperatur ab.

Der Emissionskoeffizient durchläuft daher mit steigender Temperatur mindestens ein Maximum. Für die Existenz einer Hohlflamme ist aber ein Maximum allein nicht hinreichend. In dem hinter ihm folgenden Temperaturbereich muß die Ableitung der Emission nach der Temperatur negativ bleiben.

Es wird nun untersucht, wie der Temperaturgang des Emissionskoeffizienten von der Ionisierungsspannung und dem Partialdruck des Emissionsträgers und der Anregungsspannung der Linie abhängt. Diese Frage ist von verschiedenen Verfassern behandelt worden. Dabei wird entweder ein einheitliches Atomgas, wie bei Busz und Finkelburg²⁾, oder ein Gasgemisch mit einer - infolge einer zufälligen Wertekonstellation - zumindest einheitlichen Ionisierungsspannung zugrunde gelegt.

Larenz³⁾ wendet seine Methode zur Messung hoher Temperaturen auf den Gerdienbogen ($U_{H_2} = 13,56$; $U_0 = 13,62$) an ; Maecker, Burhorn und Peters⁴⁾ haben Rechnungen und Messung am wasserstabilisierten Hochleistungsbogen durchgeführt. Die Berücksichtigung der höheren Ionisationsstufen

1) In einem 1-komponentigen System nimmt c_z stets zu mit wachsender Temperatur. In einem 2-komponentigen System kann c_z unter bestimmten Voraussetzungen ($U_z < 0,5 \cdot U_g$; P_z sehr klein) in einem beschränkten Temperaturbereich mit wachsender Temperatur abnehmen.

2) Busz, G.u. Finkelburg, W.: Z. Phys. 129 212 1954

3) Larenz, R. W. : Z. Phys. 129 327, 343 1951

4) Maecker, H., Burhorn u. Peters : Z. Phys. 131 28 1951

führt dort zu nichts grundsätzlich Neuem. Jede Linie einer Ionisationsstufe hat nur ein Maximum (ohne nachfolgendes Minimum) bei umso größerer Temperatur, je höher Ionisationsstufe, Ionisierungsspannung und Anregungsspannung sind. Ausserdem ist in den genannten Arbeiten der Partialdruck über den Gesamtquerschnitt der Entladung konstant und damit keine Funktion der Temperatur.

In der Spektroskopie des elektrischen Lichtbogens liegen andere Bedingungen vor : 1. muß ein zumindest zweikomponentiges System angenommen werden; 2. liegt keine homogene Gasatmosphäre vor, weil das Analyseelement aus einer Quelle verdampft. Die Partialdruckverteilung über den Querschnitt wird eine Funktion der axialen Transportgeschwindigkeit und damit über den Ionisierungsgrad eine Funktion der Temperatur.

Punkt 2 ist eine wichtige Ursache für das, was man in der Spektroskopie als L e n a r d ' s c h e Hohlflamme bezeichnet. M a n n - k o p f f ¹⁾ und E b e r n h a g e n ²⁾ führen diese Erscheinung auf die große mittlere axiale Teilchengeschwindigkeit im Kern der Säule infolge Ionenwanderung zurück. Dadurch entsteht eine Minderung des Partialdrucks der Emissionsträger im Kern des Bogens. Dieser qualitativen Betrachtung soll eine quantitative Behandlung folgen.

Logarithmisches Differenzieren von (1) führt über :

$$\ln \epsilon(T, P_z) = \ln P_z(T) - \ln kT + \ln (1-c(T, P_z)) - \frac{eU_a}{kT} + \text{konst} \quad (2)$$

$$\text{zu : } \frac{d \lg \epsilon}{d \lg T} = \frac{\partial \lg \epsilon}{\partial \lg T} + \frac{\partial \lg \epsilon}{\partial \lg P_z} \cdot \frac{d \lg P_z}{d \lg T} \quad (3)$$

$$\text{mit : } \frac{\partial \lg \epsilon}{\partial \lg T} = \frac{\partial \lg(1-c)}{\partial \lg T} + \frac{eU_a}{kT} - 1 \quad (4)$$

$$\frac{\partial \lg \epsilon}{\partial \lg P_z} = \frac{\partial \lg(1-c)}{\partial \lg P_z} + 1 \quad (5)$$

1) Mannkopff, R. l.c.

2) Ebernhagen, A. l.c.

Dabei ist die Zustandssumme gleich dem statistischen Gewicht des Grundzustandes gesetzt. Das macht für Alkalien und Erdalkalien bei Temperaturen unter 10^4 ° nur einen vernachlässigbaren Fehler ¹⁾.

Aus der Saha-Gleichung für die Ionisation :

$$\ln \frac{c}{1-c} + \ln P_e(T, P_z) = \frac{5}{2} \ln T - \frac{eU_z}{kT} + \ln \frac{Z_1}{Z_0} + \text{konst} = \ln S(T, U_z) \quad (6)$$

erhält man :

$$1-c = \frac{1}{1 + \frac{S(T)}{P_e(T, P_z)}} \quad (6_a)$$

und, durch partielle Differenzierung :

$$\frac{\delta \lg(1-c)}{\delta \lg T} = -c \left[\frac{eU_z}{kT} + \frac{5}{2} - \frac{\delta \lg P_e}{\delta \lg T} \right] \quad (7)$$

Für die totale Änderung der Emission mit der Temperatur folgt

$$\frac{d \lg \epsilon}{d \lg T} = -c \left[\frac{eU_z}{kT} + \frac{5}{2} - \frac{\delta \lg P_e}{\delta \lg T} \right] + \frac{eU_a}{kT} - 1 + \frac{d \lg P_z}{d \lg T} \left(1 + \frac{\delta \lg(1-c)}{\delta \lg P_z} \right) \quad (8)$$

a. Der Partialdruck P_z ist über den Querschnitt konstant.

In homogener Entladungsatmosphäre ohne Ionenwanderung gilt :

$$\frac{d \lg \epsilon}{d \lg T} = -c \left[\frac{eU_z}{kT} + \frac{5}{2} - \frac{\delta \lg P_e}{\delta \lg T} \right] + \frac{eU_a}{kT} - 1 \quad (9)$$

Entscheidende Wichtigkeit hat darin das Glied $\frac{\delta \lg P_e}{\delta \lg T}$

P_e ist eine Funktion von T , U_z und P_z der verschiedenen Komponenten. Bei n Komponenten und unter Berücksichtigung nur der ersten Ionisationsstufen bestehen n Saha-Gleichungen, eine Bedingungsgleichung für die Quasineutralität und eine Gleichung für den Gesamtdruck.

Man erhält daraus eine Gleichung $(n+1)^{\text{ten}}$ Grades in P_e , wobei die Koeffizienten Funktionen der Partialdrucke und der Saha-Funktionen sind. P_e muß als Nullstelle dieser Gleichung bestimmt werden.

In einem einkomponentigen System nimmt $\frac{\partial \lg P_e}{\partial \lg T}$ mit steigender Temperatur monoton ab und $\epsilon(T)$ hat nur ein Maximum. In einem zweikomponentigen System, dessen Grundgas eine kleinere Ionisierungsspannung hat als das Zusatzelement, gilt das gleiche.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Elektronendruck für ein zweikomponentiges System - bestehend aus dem Zusatzelement mit kleiner und dem Grundgas mit großer Konzentration und höherer Ionisierungsspannung - aus einer Gleichung dritten Grades bestimmt ¹⁾.

Als Parameter wurden U_z und P_z des Zusatzelementes variiert. Die Ionisierungsspannung des Grundgases wurde konstant gleich 10 Volt gesetzt. Für jedes Wertetrippl müssen drei Koeffizienten berechnet und dann die zugehörige reelle Nullstelle der Gleichung bestimmt werden. Dieser Arbeitsaufwand wurde mit einer elektronischen Rechenanlage erledigt ²⁾. Auf dem gleichen Wege wurde die Ableitung des Elektronendrucks nach der Temperatur bestimmt (Abb. 1 und 2).

In einem 2-Komponenten-System des vorausgesetzten Types zeigen die $-\frac{\partial \lg P_e}{\partial \lg T}$ - Kurven für Elemente mittlerer und kleinerer Ionisierungsspannung ($U_z < 6$ Volt) ein ausgeprägtes Minimum. Die linke Flanke des Minimums kommt durch eine Verarmung an neutralen Atomen und die rechte Flanke durch die Übernahme der Leitfähigkeit durch das Grundgas mit der höheren Ionisierungsspannung zustande. Im Temperaturbereich dieser Minima fällt nach (7) die Atomzahl mit steigender Temperatur besonders rasch und die Emission nimmt nach (8) einen negativen Temperaturgradienten an (Abb. 3 und 4). Für die über dem Temperaturbereich des $-\frac{\partial \lg P_e}{\partial \lg T}$ - Minimums liegenden Temperaturen wird die Temperaturableitung von P_e so groß, und der Betrag der Ableitung der Neutralteilchenzahl so klein, daß die Emission ein Minimum durchläuft und mit wachsender Temperatur wie-

1) : $G = P_e(P_e^2 + P_e \cdot 2S_G - S_G) + S_z(P_e^2 + P_e \cdot 2S_G - S_G) - P_e P_z (S_z - S_G) = 0$
 $S_z =$ Saha-funktion für das Analyseelement (Zusatzelement)
 $S_G =$ " " für das Grundgas

2) : $\frac{Z_1}{Z_0} = 1$ gesetzt

der zunimmt (Abb. 5 und 6). Die Emission durchläuft erst ein zweites Maximum, um dann monoton abzufallen, wenn eine Verarmung an neutralen Grundgasatomen oder die zweite Ionisation einsetzt. Bei größerer Ionisierungsspannung treten die Minima der Ableitung von P_e nicht auf. Daher steigt der Emissionskoeffizient monoton mit wachsender Temperatur, erreicht bei sehr großer Temperatur ein Maximum und fällt dann mit steigender Temperatur monoton ab.

Die dargestellten Verhältnisse lassen sich physikalisch wie folgt erklären :

Einem Gasgemisch darf keine mittlere, temperaturunabhängige Ionisierungsspannung zugeordnet werden ¹⁾. Bei kleiner Temperatur wird die Leitfähigkeit durch das leichtionisierbare, in kleiner Konzentration vorhandene, und bei höheren Temperaturen durch das schwerionisierbare Element getragen. Hat das leichter ionisierbare Analyseelement im Bogen so hohe Konzentration, dass der Elektronendruck in der Achse von diesem geliefert wird, dann gilt das für die Mantelzonen in erhöhtem Masse. Hat umgekehrt das Element eine so kleine Konzentration, daß in der Achse der Elektronendruck noch durch das schwerer ionisierbare Grundgas getragen wird, so braucht dies nicht für die Mantelzonen zu gelten. In Abb.7 sind aufgetragen die Temperatur T_z , bis zu der Z mindestens 97 % und die Temperatur T_G , von der ab G mindestens 97 % der Leitfähigkeit trägt.

Für das Grundgas wird eine konstante mittlere Ionisierungsspannung angenommen; das entspricht nicht ganz den wirklichen Verhältnissen ²⁾; bei nicht zu kleiner Zusatzkonzentration ist der Bereich der vom Grundgas bestimmten Leitfähigkeit aber klein, so daß kein großer Fehler entsteht.

Der Elektronendruck in der Achse des Niederstrombogens beträgt

1) L. H u l d t behandelt (Spectrochim. Acta 7 264 1955) den Temperaturgang der Emission. Es wird mit konstanter mittlerer Ionisierungsspannung gerechnet, die (so wie dort die Anpassung an experimentelle Werte von P_e vorgenommen wird) notwendig kleiner ist als die Ionisierungsspannung jeder einzelnen Komponente. Dann ergibt sich nur ein Maximum der Emission ohne einen darauf folgenden Wiederanstieg der Emission mit zunehmender Temperatur.

2) H ö c k e r , K.H. : Z. Naturforsch. 1 384 1946

10^{-3} bis 10^{-2} 1) 2); mit $3,16 \times 10^{-3}$ stellt sich die maximale Temperatur in der Achse je nach Konzentration und Ionisierungsspannung des Zusatzelementes auf einen bestimmten Wert ein. Im reinen Kohlebogen ergeben sich für $U_G=10$ Volt 6100°K und für $U_G=11$ Volt 6500°K .

Die Überlegungen zeigen, daß in einem 2-Komponenten-System (es liegt im freibrennender Bogen zumindest vor) innerhalb des im Niederstrombogen vorgegebenen Temperaturbereiches für kleine Partialdrucke P_z eine Emissionseinsattelung nicht unter der Voraussetzung eines über den Säulenquerschnitt konstanten Partialdruckes erklärbar ist. Unter der Voraussetzung eines konstanten P_z ist eine Hohlflammenbildung nur für P_z -Werte möglich, die bereits eine Erniedrigung der Feldstärke und der Achsentemperatur bewirken. ($3 \cdot 10^{-4} < P_z < 10^{-2}$).

b. Der Partialdruck ist eine Funktion der Temperatur

Die Anode eines Kohlebogens befindet sich unten und stellt eine punktförmige Quelle mit konstanter Quellstärke q für die Emissionsträger dar. In einem gewissen Abstand von der Anode kann das Problem zylindersymmetrisch behandelt werden. Im Mittelquerschnitt der Entladung wird ein konstanter Teilchenfluß F_z pro Flächeneinheit angenommen. Für den axialen Teilchentransport kommen folgende Komponenten in Betracht 3).

1. Die Bewegung der Teilchen im elektrischen Feld.

Die über die Atome und Ionen gemittelte Geschwindigkeit ist :

$$V_e = c \cdot E \cdot \mu$$

Feld und Geschwindigkeit sind nach oben gerichtet.

2. Die nach oben gerichtete Konvektionsgeschwindigkeit V_k .

3. Die nach unten gerichtete Diffusionsgeschwindigkeit

$$V_D = - \frac{D}{n} \cdot \frac{dn}{dr}$$

Diese Größe wird mit dem Abstand von der Kathode kleiner und im Mittelquerschnitt vernachlässigt.

1) Rollwagen, W.: Spectrochim. Acta 1 66 1939

2) Mannkopff, R.: Z. Phys. 86 161 1933

3) vergl. Baumanns, P.W.J.M.: Coll.Spectr.Intern. VI Amsterdam 1956

Dabei ist :

E = elektrische Feldstärke

μ = Ionenbeweglichkeit

D = Diffusionskonstante

h = Abstand von der Anode

n = Teilchendichte

v = mittlere axiale Transportgeschwindigkeit = $V_e + V_K$

Zwischen dem axialen Teilchenfluß, der axialen Transportgeschwindigkeit und dem Partialdruck P_Z besteht folgende Beziehung :

$$P_Z = \frac{k \cdot T}{v_K + c} \cdot \frac{F_Z}{E \cdot \mu} \quad (10)$$

In Anpassung an die im freien Lichtbogen vorliegenden Verhältnisse wird die Annahme gemacht, daß der Partialdruck in seinem radialen Verlauf nur entweder konstant sein, oder in dem Gebiet großer Ionisation und Ionisationsänderung mit abnehmendem Radius - d.h. mit zunehmender Temperatur - abnehmen kann. In dem Temperaturbereich mit sowohl ausreichender Größe als auch starker Änderung des Ionisierungsgrades mit der Temperatur umschließen sich Stromröhren mit sehr unterschiedlicher Teilchengeschwindigkeit : Es herrscht ein starker Anstieg der axialen Transportgeschwindigkeit v mit abnehmendem Radius. Es liegt nahe, in diesem Temperaturbereich das Problem als reines Transportproblem zu behandeln, den Fluß als konstant anzusetzen und die radiale Diffusion nach innen zu vernachlässigen. Außerhalb der Grenzen dieses Temperaturbereiches gibt es keinen Grund zu einer anderen Annahme als der konstanten Partialdruckes P_Z .

Differenzieren von (10) ergibt :

$$\frac{d \lg P_Z}{d \lg T} = 1 - \underbrace{\frac{\mu \cdot c \cdot E}{v_K + c \cdot \mu \cdot E}}_{a} \cdot \frac{d \lg c}{d \lg T} + \frac{d \lg F_Z}{d \lg T}$$

$$a = \frac{d \lg v}{d \lg T}$$

$a > 1$

Ionisationsgrad
und Gradient d.
Ionisationsgra-
des gross

$$\frac{d \lg P_Z}{d \lg T} < 0$$

P_Z -Einsattelung

$$\frac{d \lg F_Z}{d \lg T} = 0$$

F_Z = konst.

$a < 1$	$\frac{d \lg P_z}{d \lg T} = 0$	$\frac{d \lg F_z}{d \lg T} < 0$
Ionisationsgrad klein (Mantelzone) oder Ionisation i. Sättigungsbe- reich (Kern)	$P_z = \text{konst.}$	Druckausgleich d. T-Bewegung

Zwischen den beiden ($a < 1$)- Bereichen liegt der Bereich mit $a > 1$. In den ($a < 1$)-Bereichen konstanten Fluß anzunehmen, wäre sinnlos, da das einen Druckanstieg mit der Temperatur (in einer Potenz kleiner als 1) zur Folge hätte. Ein solcher Partialdruckgradient kann wegen der Temperaturbewegung nicht existieren.

In Abb. 3 und 4 sind die $\frac{\delta \lg c}{\delta \lg T}$ - T-Kurven aufgetragen. Es soll untersucht werden, welche Ergänzung bei Berücksichtigung der Ionenwanderung nach (8) angebracht werden muss. Dabei kommt es insbesondere darauf an, jene Grenztemperatur zu finden, die den inneren Bereich konstanten Partialdruckes von dem Bereich ansteigenden Druckes aber konstanten Teilchenflusses trennt. In dem Bereich mit konstantem Fluß gilt :

$$\frac{d \lg P_z}{d \lg T} = 1 - \frac{d \lg c (T, P_z)}{d \lg T} \cdot \frac{c \cdot E \cdot \mu}{v_K + c \cdot E \cdot \mu} \quad (12)$$

An der Grenze zum Sättigungsbereich wird der Bruchfaktor gleich 1, da $v_K \ll \mu \cdot c \cdot E$ wird ¹⁾. Das lässt sich durch Umpolen überprüfen. Es entsteht nur ein vernachlässigbarer Fehler, wenn man statt des totalen den partiellen Differentialquotienten von c nach T setzt. Dann gilt :

$$\frac{d \lg P_z}{d \lg T} \approx 1 - \frac{\delta \lg c}{\delta \lg T} \quad (13)$$

Differenzieren der Saha-Gleichung (6) ergibt :

$$\frac{\delta \lg c}{\delta \lg T} = (1-c) \left[\frac{eU_z}{kT} + \frac{5}{2} - \frac{\delta \lg P_e}{\delta \lg T} \right] \quad (14)$$

Der Schnitt der Kurven in Abb. 8 mit der Geraden $\frac{\delta \lg c}{\delta \lg T} = 1$ ergibt

die Grenztemperatur T_g , die das Sättigungsgebiet abgrenzt (definiert als das Temperaturgebiet, in dem die Ionisierung nur noch schwächer als mit der ersten Potenz von T ansteigt).

Abb. 7 zeigt die Abhängigkeit der Grenztemperatur vom Partialdruck. Die radiale Diffusion kann T_g nur zu kleineren Werten verschieben. Oberhalb T_g gilt (9).- Unterhalb T_g , bis zu einer Temperatur, bei der v_K nicht mehr vernachlässigbar gegen $c \cdot \mu \cdot E$ ist, gilt (8).

Aus Abb. 7 ergibt sich für Ba, dass in dem Temperaturbereich, in welchem der Partialdruck wegen der Ionenwanderung veränderlich ist, die Leitfähigkeit mit Ausnahme der höheren Temperaturen vom Zusatzelement getragen wird (bei Cs völlig). Unter diesen Bedingungen lässt sich für $T < T_z$ die runde Klammer in (8) expliziert aus $(6) \text{ zu } \frac{2}{2-c}$ ausrechnen. Ausserdem gilt unter der gleichen Bedingung ¹⁾:

$$\frac{\partial \lg P_e}{\partial \lg T} = \frac{1}{2} \left[\frac{eU_z}{kT} + \frac{5}{2} \right] \quad (15)$$

Dann kann man leicht in Abb. 3 und 4 die durch die Ionenwanderung notwendige Ergänzung nach (8) anbringen. Dazu wurden zu den $\frac{\partial \lg e}{\partial \lg T}$ -Kurven die mit $\frac{2}{2-c}$ multiplizierten rechten Ordinatenwerte von Abb. 8 addiert.

Die erhaltenen Kurven zeigen in Abb. 3 und 4 einen auffälligen Unterschied zwischen Cs ($U_1 = 3,85$) und Ba ($U_1 = 5,2$). Bei Cs wird die Ableitung der Emission bei kleinen Temperaturen auch unter Berücksichtigung der Ionenwanderung wieder positiv. Bei Ba hat die Ionenwanderung einen grösseren Einfluss und die Ableitung bleibt negativ ²⁾.

- 1) Soweit noch keine Verarmung an neutralen Atomen des Analyseelementes eingetreten ist.
- 2) In (9) ist $\frac{\partial \lg e}{\partial \lg T}$ eine Funktion von T und P_z , wobei P_z ein fester Parameter $\frac{\partial \lg e}{\partial \lg T}$ ist. -(9) lässt sich daher graphisch integrieren, und man erhält $\epsilon(T)$ mit P_z als Parameter. In (8) tritt P_z nicht nur als fester Parameter, sondern auch als Ableitung nach T auf; daher lässt sich (8) nicht einfach integrieren. Eine Integration längs der Kurven in Abb. 3 und 4 würde nicht die mit der Temperaturänderung verbundene Partialdruckänderung und deren Einfluss auf die einzelnen Ableitungen in (8) berücksichtigen. Es entsteht ein Fehler in Richtung einer zu starken Zunahme der Emission mit abnehmender Temperatur.

Nach (13), (14), (15) und (8) entscheidet die Ungleichung

$$\frac{U_z}{2} \gtrless U_a$$

ob (8) positiv oder negativ wird (bei sehr kleinen Temperaturen ist die oben gemachte Voraussetzung nicht mehr erfüllt und der Bruchfaktor von a in (11) bewirkt in beiden Fällen, daß die Ableitung von ϵ nach T wieder positiv wird).

Physikalisch bedeutet das folgendes :

Ist $\frac{U_z}{2} > U_a$, so nimmt mit abnehmender Temperatur die Dichte der neutralen Emissionsträger mehr zu, als die Besetzungszahl des oberen Terms abnimmt. Das Resultat ist eine starke Hohlflammenbildung.

Ist $\frac{U_z}{2} < U_a$, so nimmt die Dichte der neutralen Emissionsträger mit abnehmender Temperatur weniger zu als die Besetzungszahl abnimmt.

Der im grundgasbestimmten Bereich für kleine U_z besonders starke Wiederanstieg (vergl. S. 7) der Emission mit der Temperatur ist gleichfalls auf die sehr kleine Ionisierungsspannung zurückzuführen. Für den grundgasbestimmten Bereich gilt, solange noch keine Verarmung an neutralen Grundgasatomen eingetreten ist :

$$\frac{\partial \lg P_e}{\partial \lg T} = \frac{1}{2} \left[\frac{eU_G}{kT} + \frac{5}{2} \right] \quad (P_z \text{ ist in diesem Bereich konstant}) \quad (16)$$

Unter Vernachlässigung des Summanden 1,25 wird (7) :

positiv

$$U_z < U_{G/2}$$

wenn

negativ

$$U_z > U_{G/2}$$

Die Wirkung der ersten Ungleichung wird unter den tatsächlichen Verhältnissen im Bogen weitgehend aufgehoben, da ein kleines U_z sehr kleine Intensität der Atomlinie zur Folge hat. Infolgedessen können diese Linien nur bei grösseren P_z -Werten gemessen werden. Unter diesen Bedingungen ist wiederum der grundgasbestimmte Bereich klein oder nicht mehr vorhanden.

Als Ergebnis dieser Überlegung erhält man für das Auftreten einer Hohlflamme :

1. Die Ionisierungsspannung U_z darf nur so gross sein, dass c in (8/10) nicht zu kleine Werte annimmt.
2. Eine besonders ausgeprägte Hohlflamme wird zu erwarten sein, wenn ausserdem

$$U_z > \frac{U_G}{2} \quad \text{und} \quad U_z > 2 U_a \quad \text{ist.}$$

3. Erst die durch Ionenwanderung verursachte Partialdruckeinsattelung erklärt die experimentell auch bei kleinen Partialdrucken gemessene Emissionseinsattelung.

III. Messmethode und Messapparatur

1. Bestimmung der Strahlungsstärke des Querschnittes der Entladungssäule

- a) Die Kassette eines Steinheil-Dreiprismenapparats GI ($F_{Kol}=650 \text{ mm}$; $F_{Kam}=640 \text{ mm}$; $k = 1/10$) trägt einen Schlitten mit Photometerspalt (verstellbar und nicht gekrümmt; bei $l = 6 \text{ mm}$ Abweichung an den Enden 28μ) und Multiplier; beide durch eine Spindel mit 1 mm Gang zur Einstellung der Linien verschiebbar. Der Schlitten kann so um die optische Achse gedreht werden, daß der Photometerspalt parallel zur Linie steht. Für die günstigste Kathodenausleuchtung kann der Multiplier gegenüber dem Photometerspalt in jeder Richtung gedreht und bewegt werden.

- b) Messung des Photostromes

Der Anodenstrom des SEV (RCA 1P 21)¹⁾ wurde mit einem Galvanometer ($\tau = 0,35 \text{ sec}$; $C = 2,9 \times 10^{-9} \text{ A mm}^{-1} \text{ m}^{+1}$) auf 60 mm breitem photographischem Papier registriert. Bei den kleinen Schwankungen der Ausgangsspannung ($< 5 \times 10^{-4}$) des Netzgerätes (Fa. Knott, München) bleiben die Anodenstromschwankungen unter dem thermischen Rauschen. Der SEV hatte auch bei 1200 Volt nur einen etwa der Verstärkung entsprechenden grösseren Dunkelstrom (bei 1000 Volt $8 \times 10^{-10} \text{ A}$ bzw. bei 1200 Volt $4 \times 10^{-9} \text{ A}$; Verstärkung etwa 2×10^6 bzw. 7×10^6).

- c) Die Abbildung der Lichtquelle (Abb.9)

Alle Teile des Mittelquerschnittes sollen mit gleichem Gewicht wirksam werden; der die Photokathode treffende Strahlungsstrom soll unabhängig vom Hin- und Hertzanz der Entladungssäule sein. Beide Forderungen erfüllt eine von E. P r e u s s gefundene ¹⁾ und von uns in dieser Form zuerst erprobte Abbildung mit Linsenraster und Feldlinsenraster. Die Lichtquelle B wird durch einen Achromaten L_1 verkleinert (3:1) auf den Zwischenspalt S_z (0,65 mm hoch) abgebildet. In der Entfernung ihrer eigenen Brennweite folgt Linse L_2 . Auf diese unmittelbar aufgesetzt ist das Linsenraster R_1 , dessen Einzellinsen eine Brennweite von 60 mm haben. Zwischen R_1 und L_2 ist der Strahlengang telezentrisch, so daß in der Brennebene des Linsenrasters das Vielfachbild V der Lichtquelle B entsteht. Das Einzelbild ist gegenüber dem Bild in der Zwischenspaltebene noch einmal 2 : 1 verkleinert. Das Vielfachbild wird durch die Spaltlinse L_3 in die Kollimatoröffnung des Spektrographen abgebildet und leuchtet diese voll aus. Die vom Einzelpunkt der Lichtquelle ausgehende Strahlung wird - zwar nicht homogen - regelmässig und reproduzierbar über die ganze Öffnung verteilt. L_4 ist eine Feldlinse in der Zwischenspaltebene. Linsenraster R_2 und Linse L_5 bilden als Feldlinsenkombination die Öffnungen der einzelnen Rasterlinsen von R_1 "aufeinandergelegt" auf den Spektrographenspalt s_E ab, wodurch der Spalt homogen ausgeleuchtet ist.

Durch zwei aufeinanderfolgende Abbildungen ist das Einzelbild der Lichtquelle in R_2 6-fach verkleinert abgebildet. Das Einzelbild muß stets im Bereich der zugeordneten Rasterlinse von R_2 bleiben. Dadurch sind die Grenzen für die Bewegbarkeit der Lichtquelle festgelegt. Der einzelnen Rasterlinse von R_2 ($2 \times 2 \text{ mm}^2$) entspricht in der Ebene des Bogens ein Quadrat von 12 mm Seitenlänge. Je grösser die Verkleinerung, desto grösser ist die Toleranz für das Hin- und Hertzanz des Bogens, desto kleiner der Lichtleitwert der Anordnung. Zwischen Bewegungstoleranz der Lichtquelle und Lichtleitwert wird das Optimum gewählt.

2. Bestimmung der Strahlungsdichteverteilung über den Bogenquerschnitt

- a) Die Abbildung der Lichtquelle (Abb. 10). Durch eine Zwischenabbildung wird die λ -Zerlegung des Spektrums von der geometri-

1) Preuss, E. : Heidelberger Beitr.z.Mineral.u. Petrgr. 4 163 1954
und Coll.Spectr.Intern.VI Amsterdam 1956

schen Zerlegung des Bogenquerschnittes getrennt. Soll gleichzeitig ein möglichst grosser - die Öffnung des Spektrographen voll ausnutzender - Lichtleitwert des abbildenden Systems erhalten werden ¹⁾, so ist die von P r e u s s für andere Problemstellungen vorgeschlagene Rasterlinseanordnung vorteilhaft.

Die Lichtquelle B wird über einen um eine senkrechte Achse drehbaren Spiegel (Dr. Sp.) und drei feststehende Umlenkspiegel in Rechtwinkelanordnung durch L_1 und L_1' telezentrisch 1:1 auf den Zwischenspalt S_z ($1 \times 1 \text{ mm}^2$) abgebildet. Dieser wird durch L_2 und R_1 in die Ebene von R_2 als Vielfachbild im Maßstab 1:1 abgebildet. Eine verkleinerte Abbildung ist für diese Aufgabenstellung nicht erforderlich, da mit dem seitlich begrenzten Zwischenspalt eine feststehende Lichtquelle zeitlich veränderlicher Strahldichte gegeben ist. Die Breite des Zwischenspaltes wurde optimal für Intensität und verzerrungsfreie Wiedergabe der Strahlungsdichteverteilung gewählt. Im übrigen ist der Gang der Abbildung der gleiche wie unter III 1c. Die Tiefenschärfe muß gleich dem Radius der strahlenden Säule plus der geforderten Bewegungstoleranz sein (in einer Tiefe von $\pm 4,5 \text{ mm}$ waren die Raumpunkte mit gleichem Gewicht wirksam). Es wird so die Querschnittsverteilung der Strahldichte $I(x)$ gemessen, welche durch die A b e l 'sche Integralgleichung auf $\epsilon(r)$ umgerechnet werden muss.

b) Die Kassette wie unter III 1a) beschrieben.

c) Die Registrierung des Photostromes. Der Anodenstrom des SEV wurde über einen Tiefpass dem Verstärker des Oszillographen (Philips GM 3156) zugeführt und die Zeitablenkung durch einen am Drehspiegel angebrachten Schaltkontakt betätigt. Die Oszillogramme wurden mit einer Kontax 4:1 verkleinert aufgenommen.

Bei einem Abstand Lichtquelle-Drehspiegel von $a=60 \text{ mm}$ und einer Umlaufzeit des Drehspiegels von $T=7,0 \text{ sec}$ bewegt sich das Bild des Zwischenspaltes in der Ebene der Lichtquelle mit $v_{\text{Bog}} = 11,3 \text{ cm/sec}$. Die Frequenz der Seitenablenkung des Oszillographen war so gewählt, dass 1 mm in der Bogenebene 5,5 mm auf dem Bildschirm entsprechen.

1) Hansen, G. : Optik 1 227 1946

Zur verzerrungsfreien Aufzeichnung der dem SEV aufgeprägten Lichtimpulsform darf das Produkt $v_B \cdot \tau$ einen bestimmten zulässigen Wert nicht überschreiten (τ = Zeitkonstante von Tiefpass und Oszillograph). - v_B und τ sind jedoch nach unten begrenzt durch das Hin- und Hertanzen der Bogensäule bzw. das Rauschen und damit durch die geforderte Empfindlichkeit des elektrischen Messteiles. Für v_B und τ wurden optimale Werte gewählt ($\tau = 4,5 \cdot 10^{-3}$ sec).

Bei der notwendigen kleinen Zeitkonstanten wirken auch bei Linien mit starkem Untergrund nicht mehr die Schwankungen des Untergrundes begrenzend auf die Messgenauigkeit, sondern allein das Rauschen des Dunkelstromes und des Photostromes von Linie und Untergrund.

IV. Messung der Strahldichte- verteilung im Bogenquerschnitt

Die langwierige Umrechnung der Querschnittsverteilung der Strahldichte $I(x)$ W cm⁻² auf die radiale Verteilung des Emissionskoeffizienten $\epsilon(r)$ W cm⁻³ mittels der A b e l 'schen Integralgleichung ¹⁾ wurde nicht durchgeführt. Denn 1. gleicht der $\epsilon(r)$ -Verlauf qualitativ dem $I(x)$ -Verlauf. Eine im $I(x)$ -Verlauf gemessene Einsattelung zeigt sich nur verstärkt im $\epsilon(r)$ -Verlauf, Und 2. ist bei Selbstabsorption die Umrechnung mit der A b e l 'schen Integralgleichung nicht einfach möglich.

Es wurde die Gesamtstrahldichte $I = \int I_\lambda \cdot d\lambda$ der Linie gemessen. Eine konstante Quellstärke des zu untersuchenden Elementes wird auf folgendem Wege erreicht: Kohleelektroden (5 mm) erhalten eine 2,5 mm starke, 35 mm tiefe Bohrung. Sie wird mit einem Kohlepulversalzgemisch gefüllt. Nach 20 sec Einbrenndauer stellt sich je nach Mischungsverhältnis eine zeitlich konstante Quellstärke ein. Bei den Messungen an verschiedenen Linien ($U_a!$) von Zn, Ba, Sr, Li, Na, K und Cs wurde die Konzentration ($P_z!$) variiert.

1) Die Messungen

Abb. 11 a/b zeigt Oszillogramme der Querschnittsverteilung der Strahldichte von Ba ls-2p 5535A für verschiedene Partialdrücke. Dabei sind die sich jeweils am Bogen einstellenden Spannungswerte angegeben, da diese ein Mass für den Partialdruck P_z liefern.

¹⁾ Huldt, L. : Eine spektroskop. Unters. d. elektr. Lichtbogens u.d. Azetylen-Luftflamme. Uppsala 1948

Eine Berechnung des Partialdruckes aus der absoluten Intensität ist wegen der Selbstabsorption der Resonanzlinie nicht möglich. Aus der eine Temperaturerniedrigung anzeigenden Spannungserniedrigung kann im Zusammenhang mit Abb. 7 auf $P_Z > 3 \cdot 10^{-4}$ geschlossen werden. Man sieht an den Kurven eine vollkommene Abflachung oder sogar eine Einsattelung in der Mitte.

Der Intensitätsverlauf von Cs 1s-3p 4555 Å in Abb. 11c u.d (die entsprechende 1s-2p Linie konnte wegen ihrer Lage im UR nicht benutzt werden), zeigt keine Einsattelung. Eine nach Umrechnung in die $\epsilon(r)$ -Verteilung erscheinende Einsattelung kann nur sehr viel schwächer sein als die entsprechende bei der Ba-Linie.

Messungen an Sr I 1s-2p 4607 Å und Li I 1s-2p 6708 Å (Abb. 11e,f) ($U_a = 1,87$ V) bestätigen das gleichartige Verhalten von Elementen mittlerer Ionisierungsspannung hinsichtlich der Hohlflammenbildung. Der Einfluss von Selbstabsorption und Selbstumkehr wurde

an dem Na-Resonanzdublett experimentell überprüft. Dazu wurde die Querschnittsverteilung der Strahldichte gemessen (Abb. 12) :

1. An der kurzwelligen Flanke der Linienkontur von 5890 Å : I_λ
2. Im Scheitel der selbstumgekehrten Kontur von 5890 Å : I_λ

In der Flanke ist der auf den einzelnen absorbierenden Zustand und die Einheit der Oszillatorstärke bezogene Absorptionskoeffizient ($\kappa = \frac{\pi}{N_n \cdot f_{mn}}$) viel kleiner als im Scheitel (Linienform).

In den Flanken tritt daher mit wachsender Schichtdicke ($f_{mn} \cdot \int N_n \cdot dy$) noch keine rückläufige Bewegung der Strahldichte ein, während im Scheitel schon eine rückläufige Bewegung des Umkehrminimums einsetzen kann ¹⁾.

Bei einer Atomlinie - die in der Mitte der Querschnittsverteilung eine kleinere optische Schichtdicke (wegen N_n) hat als in einem gewissen Abstand von der Mitte der Säule - ist es daher verständlich, dass nach Abb. 12 bei Messung in der Flanke eine Einsattelung auftritt, und im Scheitel der Linienform ($\kappa(\lambda)$ -Verlauf) die Querschnittsverteilung ($I(x)$ -Verlauf) keine Einsattelung zeigt.

Aus dem Experiment folgt, dass der Einfluss der Selbstumkehr auf den $I(x)$ -Verlauf der gesamten Linienkontur sehr klein ist.

1) Bartels, H. : Z.Phys. 125 598 1949 ; 126 108 1949

Die Selbstabsorption allein kann eine Einsattelung im $I(x)$ -Verlauf nur verflachen. Es soll abgeschätzt werden, in welchem Masse die Selbstabsorption Einfluss ausübt. Für den Absorptionskoeffizienten κ gilt :

$$\kappa = \kappa' \cdot f_{mn} \cdot N_n = \kappa' \cdot f_{mn} \cdot \frac{P_z}{kT} (1-c) \frac{g_n}{Z(T)} \cdot \exp. \left(-\frac{eU_n}{kT} \right)$$

(g_n = statist. Gewicht d.unt. Zustandes, $Z(T) \approx g_0$,
 κ' = Abs.Koeff. pro klass. Oszillator, f_{mn} = Oszillatorstärke,
 U_n = Anregungsspannung des unt.Zustandes, N_n = Besetzungszahl des unt. Zustandes der Linie pro Volumeneinheit, P_z = Partialdruck des Elementes, c = Ionisierungsgrad, y = Koordinate in Richtung der optischen Achse). Der Faktor $(1-c)$ ist bei Cs eine Potenz kleiner als bei Ba, f_{mn} ist für Cs 4555 A gleich 0,012 und für Ba 5535 A gleich $2,1 \cdot 10^{-1}$. Für beide Linien ist die Exponentialfunktion gleich 1 und $\frac{g_n}{Z(T)}$ ungefähr gleich 1. Der in die optische Schichtdicke eingehende Absorptionskoeffizient ist also für Cs um etwa einen Faktor 1700 kleiner als für Ba. Damit ist die Selbstabsorption bei Cs 4555 A um Größenordnungen kleiner. Hieraus ergibt sich, dass eine im transparenten Plasma auftretende Einsattelung durch die Selbstabsorption bei Ba mehr nivelliert wird als bei Cs. Im Zusammenhang mit den Messungen folgt daraus eine nur sehr schwach ausgeprägte Hohlflammenbildung im transparenten Plasma von Cs 4555 A.

Messungen an weitgehend selbstabsorptionsfreien Linien, wie Ba I 2p-4d 5519 A, Sr I 2p-4d 4962 A und Li I 2p-3d 6103 A zeigten, dass das Fehlen der Selbstabsorption kompensiert wird durch die Wirkung der grösseren Anregungsspannung der Linie. Die Hohlflamme tritt nur wenig ausgeprägt auf und ist sehr empfindlich gegenüber Erniedrigung des Spannungsgradienten bzw. der Temperatur der Säule. Die Zone grösster Emission liegt dicht um die Achse des Bogens.

Abb. 11 g zeigt die charakteristische Intensitätsverteilung der Atomlinie eines Elementes mit grosser Ionisierungsspannung ($U_{Zn} = 9,37$ V). Die Verteilung ist nach II unabhängig vom Partialdruck. Ein Element mit einer Ionisierungsspannung nahe der des Grundgases erreicht nach II einen maximalen Ionisie-

rungsgrad, der gleich dem des Grundgases in der Achse des Bogens ist (etwa 10^{-3} bis 10^{-2}) ¹⁾. Die radiale Emissionsverteilung wird nur bestimmt von der Dichteerniedrigung (mit $1/T$) und der Boltzmannfunktion.

2) Ergebnis und Diskussion der Messungen

Als Ergebnis unserer Messungen erhält man - in Übereinstimmung mit den theoret. Überlegungen - die folgenden notwendigen Bedingungen für die Bildung einer Hohlflamme :

1. Die Ionisierungsspannung U_z des Elementes darf nicht zu gross sein ($U_z < 6$ bis 7 V), damit die Ionisierung absolut ausreichend gross ist.
2. Die Anregungsspannung darf nicht zu gross sein, damit der positive Temperaturgradient der Anregung nicht zu gross wird. Stark ausgeprägte Hohlflammenbildung tritt daher auf bei Linien, die auch starke Selbstabsorption zeigen. Die nivellierende Wirkung der Selbstabsorption ist gegen die Wirkung der Anregungsspannung klein.

Nach unseren Messungen an Cs genügen diese beiden Bedingungen hinsichtlich der absoluten Grösse von U_z und U_a nicht. U_z und U_a müssen ausserdem in ihrer gegenseitigen Wertekonstellation bestimmte Bedingungen erfüllen :

3. Die Differenz $U_z - U_a$ darf nicht zu klein sein. Der negative Temperaturgradient der Neutralteilchenzahl ist sonst bei kleinen Temperaturen zu klein gegen den positiven Gradienten der Anregung. Für im sichtbaren Wellenlängenbereich gelegene Linien ist die Ionisierungsspannung des Cs zu klein.

Die Neigung, eine Hohlflamme zu bilden, nimmt also keineswegs mit abnehmender Ionisierungsspannung monoton zu. In der Literatur wird nur die Meinung vertreten, die Ionisierungsspannung dürfe nicht zu gross sein ²⁾. Tatsächlich ist für im sichtbaren Bereich gelegene Linien ($U_a = 2$ bis 3 V) die Hohlflammenbildung am stärksten bei Elementen mittlerer Ionisierungsspannung ($U_z = 4,5$ bis 6V). Bei Cs ($U_z = 3,85$ V) wäre eine ausgeprägte Hohlflamme erst für das im nahen UR gelegene ls-2p Dublett zu erwarten.

1) Rollwagen, W. : l.c.

2) Eberhagen, A. : l.c.

V. Beeinflussung der Strahlungsstärke von Atomlinien im Mittel-
=====

querschnitt des Bogens durch Pufferung mit Na.
=====

1. Die Versuchsbedingungen

Die Anode befand sich unten u. war plan; die Kathode oben in einem Abstand von 5 mm u. war der natürlichen Elektrodenform entsprechend abgerundet. (Elektrodendurchmesser 5 mm, Stromstärke 4 Amp). Die Anode wurde elektrisch auf stets gleiche Temperatur geheizt und dann ein Tropfen von $2,5 \text{ mm}^3$ aufgebracht. Die Lösung enthielt entweder allein das Analysenelement in einer so kleinen molaren Konzentration, dass die inneren Entladungsparameter T und P_e weitgehend durch das Grundgas bestimmt waren; oder das Analysenelement in der gleichen molaren Konzentration + Na in 4-molarer Konzentration, so dass der Elektronendruck allein durch Na getragen wurde.

Nach in diesem Institut von Rosen durchgeführten - u. mit unserer photoelektrischen Methode bestätigten - Versuchen wird die sonst für jedes Element verschiedene Verdampfungszeit für alle gemessenen Elemente gleich der Na-Verdampfungszeit. Diese beträgt ungefähr 10 sec. Während dieser Zeit hält sich die Bogenspannung zeitlich gut konstant auf 22 V, und steigt erst nach Verdampfung des Na auf ihren dem Kohlebogen zugehörenden Wert von 67 V an. Eine Filmaufnahme des Anodenbrennflecks während der Na-Verdampfungszeit zeigt, dass der Bogen an einem ganz kleinen Fleck ansetzt und langsam herumwandernd auf der ganzen Anodenoberfläche die die Ionisierung tragende NaCl-Schicht "abfrisst", wobei die Kristalle des Analysenelementes gleichzeitig verdampft werden. Zu einer fraktionierten Verdampfung kommt es nicht. Wenn das NaCl verdampft ist, steigt die Spannung und glüht der ganze obere Teil der Anode auf; der Umschlag tritt plötzlich ein.

Nach Messungen von L. Huldt ¹⁾ beträgt im freibrennenden Bogen der maximal erreichbare Partialdruck einer Elektrodensubstanz 10^{-2} . Nach Abb. 7 beträgt bei diesem Druck im Na-gepufferten Bogen die Achsentemperatur 4500°K . Wir haben unter Zusatz

1) Huldt, L.: Eine spektroskop. Unters.d.elekt.Lichtbog.u.d. Azetylen-Luftflamme Uppsala 1948

einer kleinen Cu-Konzentration aus dem Intensitätsverhältnis der Cu I-Linien 5218 Å und 5106 Å die maximale Temperatur zu $4450 \pm 30^\circ\text{K}$ bestimmt. (Dass mit den verwendeten Linien tatsächlich die maximale Temperatur und keine zu kleine gemessen wurde⁴⁾, folgt aus der Strahldichtevertelung nach II). Für den Na-gepufferten Kohlebogen ergibt sich somit ein Na-Partialdruck von etwa 10^{-2} . In Übereinstimmung hiermit ist, dass auch eine mit NaCl gefüllte Lochkohle keine kleinere Bogenspannung ergibt. In dem Na-gepufferten Bogen liegt nach Abb. 7 ein Bogen vor, dessen Leitfähigkeit (p_e) allein vom Na getragen wird, wobei sich das Grundgas in dem vorgegebenen Temperaturbereich hinsichtlich Ionisation inert verhält. Es liegt aber keinesfalls ein reiner Na-Bogen vor, für den nach Rollwagen¹⁾ und Semenova²⁾ die Beziehung $T_{\max} = \text{konst} \times U_z$ erfüllt sein müsste ($T_{\max} = 3100^\circ\text{K}$). Als freier Lichtbogen lässt sich ein solcher Bogen nicht realisieren³⁾.

Die Pufferung bewirkt : 1. eine Herabsetzung der Quellstärke durch Vergrößerung der Verdampfungszeit; 2. ein Herabsetzen der Ächsentemperatur $T_{\max}$; 3. eine erhebliche Vergrößerung des Elektronendruckes P_e gegenüber dem Kohlebogen in Zonen gleicher Temperatur.

Das hat zur Folge, dass nicht mehr das Zusatzelement je nach Partialdruck und Ionisierungsspannung bis zu einer Zone bestimmter Temperatur oder im ganzen Temperaturbereich des Bogens die Leitfähigkeit trägt, sondern allein das Na. (Ausnahme : Zusatzelemente sehr kleiner Ionisierungsspannung, z.B. Cs).

2. Messungen an Elementen mittlerer Ionisierungsspannung

Es wurde die Strahlungsstärke von verschiedenen Linien gemessen (mittlere Schwankung der Einzelmessung $\pm 6\%$). Auf den Registrierstreifen ist ausserdem die am Bogen liegende Spannung aufgezeichnet (Zeit von links nach rechts).

Abb. 13 zeigt die Intensität von Ba I 5535 Å im Kohle- und im

1) Rollwagen, W. : l.c.

2) Semenova, O. : S.R.Acad. Sci URSS 51 683 1946

3) Vergl. A.v. Engel u. M. Steenbeck : Elektrische Gasentladungen
Berlin 1934

4) Huldt, L. : l.c.

Na-gepufferten Bogen. Es fällt die hohe Verstärkung des Zeitintegrals der Strahlungsstärke im Na-Bogen auf; sie ist bei kleinen Ba-Partialdrucken am grössten. Die Ursache ist mit zwei Schritten zu ermitteln :

1. Änderung des Emissionskoeffizienten durch Pufferung bei bestimmter Temperatur (sinnvoll nur bis zu einer Temperatur, die kleiner ist als die im gepufferten Bogen erreichbare maximale Temperatur).
2. Änderung der Strahlungsstärke des Gesamtquerschnittes

$\pi \int_0^{T_{\max}} \epsilon(T) d(r^2)$, wenn der Temperaturbereich $0 \leq T \leq T_{\text{Na,max}}$, der ohne Na nur einen kleinen äusseren Bereich des Entladungshalbmessers überdeckt, nun im Na-Bogen über den ganzen Halbmesser gedehnt wird.

Zu 1): Der Partialdruck des Zusatzelementes wird kleiner, da der Teilchenfluss über einen grösseren Verdampfungszeitraum gedehnt wird. Dieser Effekt wird jedoch weit überwogen von der Wirkung der stark zurückgedrängten Ionisation (Abb. 16). Die Partialdruckminderung und die Verarmung an neutralen Teilchen in der Mitte des Bogens treten zurück. Die Wirkung dieses Effektes ist umso grösser, je kleiner der Partialdruck ist, je grösser also der Ionisationsgrad im normalen Kohlebogen ist. Als Ergebnis wird der Emissionskoeffizient trotz eines kleineren Partialdruckes für $T \leq T_{\text{Na,max}}$ grösser oder bleibt etwa gleich gross.

Zu 2): Eine einfache geometrische Überlegung zeigt, dass eine zusätzliche Verstärkung hinzukommt, wenn im Kohlebogen für $T > T_{\text{Na,max}}$ die Emission einen negativen Temperaturgradienten hat. Die Auswertung der Registrierkurven durch Ausplanimetrieren ergibt für die relativen Werte der Strahlungsmenge :

λ	mol	ohne Na	mit Na	mit Na/ohne Na
Ba 5535	$2,5 \times 10^{-9}$	1	35	35
(Abb.13)	$2,5 \times 10^{-8}$	20	140	7
	$2,5 \times 10^{-7}$	280	560	2
Ba 5519	$2,5 \times 10^{-8}$	1 *	12	12
	$2,5 \times 10^{-7}$	50	100	2
Cs 4555	$2,5 \times 10^{-7}$	1	0,5	1/2
(Abb.14)				

*Die Strahlungsmengen verschiedener Linien sind nicht miteinander vergleichbar.

Das ist in guter Übereinstimmung mit der theoretisch erwarteten Konzentrationsabhängigkeit der Strahlungsmenge für Linien des neutralen Atoms.

Die Messungen zeigen im Kohlebogen ein viel stärker als proportionales Ansteigen der Intensität mit der Konzentration der aufgetropften Lösung. Das findet seinen Grund - genau wie die Verstärkung durch Na - in der stark zurückgedrängten Ionisation (nur hier durch das Element selber) nach der Gleichung :

$$1 - c = \left(1 + \frac{S_z}{P_e}\right)^{-1}.$$

Eine Atomlinie kann dieses Verhalten nur in dem Temperaturbereich der Bogensäule zeigen, in welchem 1. der vorhandene Elektronendruck überwiegen durch das Zusatzelement geliefert wird, 2. die Ionisierung hinreichend grosse Werte erreicht und 3. muss der Temperaturbereich so hoch liegen, dass die Anregung im Vergleich zum ganzen Querschnitt schon genügend grosse Werte erreicht hat. (Abb. 5).

Die durchgemessenen Linien der Elemente mittlerer Ionisierungsspannung (Sr, Ca, Li) zeigen alle das gleiche Verhalten.

3. Elemente grosser Ionisierungsspannung

Im ganzen Temperaturbereich des Kohlebogens ist die Saha-Funktion klein gegen den Elektronendruck. Daher ist $1 - c = \left(1 + S_z/P_e\right)^{-1}$ im ganzen Bogenquerschnitt ungefähr gleich 1. - Ausserdem wird das absolut sehr kleine c auch im Kohlebogen unabhängig vom Partialdruck des Elementes.

Daraus ergibt sich für den Kohlebogen : 1. der Partialdruck des Zusatzelementes ist über dem Bogenquerschnitt konstant; 2. die Dichte der neutralen Emissionsträger ist proportional $\frac{1}{T}$; 3. der Emissionskoeffizient wächst mit der Temperatur monoton und steil nach der mit $\frac{1}{T}$ multiplizierten Boltzmann-Funktion.

Die Änderung von T und P_e durch Na-Pufferung erfolgt wieder in zwei Schritten : 1. Bei gleicher Temperatur wird der Emissionskoeffizient proportional mit der Quellstärke q bzw. P_z kleiner; die Vergrösserung des Elektronendruckes bei gleicher Temperatur hat keinen Einfluss; 2. die hohen Temperaturen des Kohlebogens mit der grössten Emission treten im Na-gepufferten Bogen gar nicht auf.

Daraus ergibt sich nach V 2) eine starke Schwächung der Strahlungsmenge durch Na. Das erwartete Verhalten wurde an

Zn I 2p-2s 4810 (Abb. 14a) bestätigt.

4. Elemente sehr kleiner Ionisierungsspannung

Die Linie Cs 4555 A ist wegen der sehr starken Ionisation nur bei grossem Partialdruck messbar. Der Tropfen musste daher eine 0,1-molare Konzentration haben. Nach Abb. 14 b wird durch Pufferung die Strahlungsmenge herabgesetzt. Dieses Verhalten wird durch die Tatsache erklärt, dass auch in der gepufferten Bogen säule das Cs bis zur Achsentemperatur herauf einen erheblichen Anteil zum Gesamtelektronendruck P_e liefert. Das gilt für nicht zu kleine Cs-Partialdrucke. Nach Voraussetzung liegt aber ein hoher Partialdruck vor, und damit (P_z gross; $U_{Cs} < U_{Na}$) kann eine vollkommene Pufferung nicht erreicht werden. Nach Abb. 15 fallen die (1-c)-Kurven im gepufferten System bei verschiedenen Partialdrucken nicht zusammen (wie dies aber bei Ba der Fall ist). Bei Pufferung wird der sonst im Kohlebogen vorliegende Cs-Partialdruck P_z durch die Dehnung der Verdampfungszeit herabgesetzt. Dann kann nach Abb. 15 in einem gewissen Temperaturbereich der Ionisierungsgrad c im gepufferten Bogen mit kleinem P_z grösser sein als im gewöhnlichen Kohlebogen bei grösserem P_z . Für die darüber liegenden Temperaturen wird c im gepufferten Bogen zwar auch wieder kleiner, aber nicht in dem Masse wie im ideal gepufferten Bogen. Bei sehr kleinem P_z hätte man das gleiche Verhalten gegenüber Na-Pufferung zu erwarten wie bei Elementen mittlerer Ionisierungsspannung. Bei diesen Drucken lassen sich aber Elemente mit sehr kleiner Ionisierungsspannung nicht mehr messen.

Für K ergab sich das gleiche Verhalten bei Na-Pufferung.

Z u s a m m e n f a s s u n g :

Auf photoelektrischem Wege wurde die Änderung des Zeitintegrals der Strahlungsstärke vom Atomlinien verschiedener Elemente im Na-gepufferten Kohlebogen bestimmt. Die Gesamtmasse des aufgetropften Elementes war konstant. Ebenfalls nach der photoelektrischen Methode wurde die Querschnittsverteilung der Strahlungsdichte der gleichen Linie gemessen. Sowohl für den Beeinflussungssinn der Linienemission bei Temperaturerniedrigung als auch für die Neigung, eine Lenard'sche Hohlflamme zu bilden, zeigt sich die gleiche Abhängigkeit von der Ionisierungsspannung. Dies lässt sich aus der Saha- und der Boltzmann-Formel erklären.

LITERATURVERZEICHNIS

			S.
1.	LENARD, P.	Ann. Phys. <u>11</u> 636 1903 und <u>17</u> 197 1905	1
2.	MANNKOPFF, R.	Verh.dtsch.phys.ges. <u>14</u> 16 1933	1
3.	EBERHAGEN, A.	Z. Phys. <u>143</u> 312 1955	1
4.	BUSZ, G. u. FINKELNBURG, W.	Z. Phys. <u>129</u> 212 1954	3
5.	LARENZ, R. W.	Z. Phys. <u>129</u> 327 ; 343 1951	3
6.	MAECKER, H. BURHORN u. PETERS	Z. Phys. <u>131</u> 28 1951	3
7.	UNSÖLD, A.	Phys.d.Sternatmosphären Berlin 1938 s.70	5
8.	HULDT, L.	Spectrochim. Acta <u>7</u> 264 1955	7
9.	HÖCKER, K.H.	Z. Naturforsch. <u>1</u> 384 1946	7
10.	ROLLWAGEN, W.	Spectrochim. Acta <u>1</u> 66 1939	8
11.	MANNKOPFF, R.	Z. Phys. <u>86</u> 161 1933	8
12.	BAUMANS, P.W.J.M.	Coll.Spectr.Intern.VI Amsterdam 1956	8
13.	HAGENAH, W.	Z. Phys. <u>128</u> 279 1950	10
14.	ENGSTROM, R.W.	J.opt.Soc.Amer <u>37</u> 420 1947	13
15.	PREUSS, E.	Heidelberger Beitr. z.Mineral.u.Petrgr. <u>4</u> 163 1954 u. Coll.Spectr.Intern.VI Amsterdam 1956	14

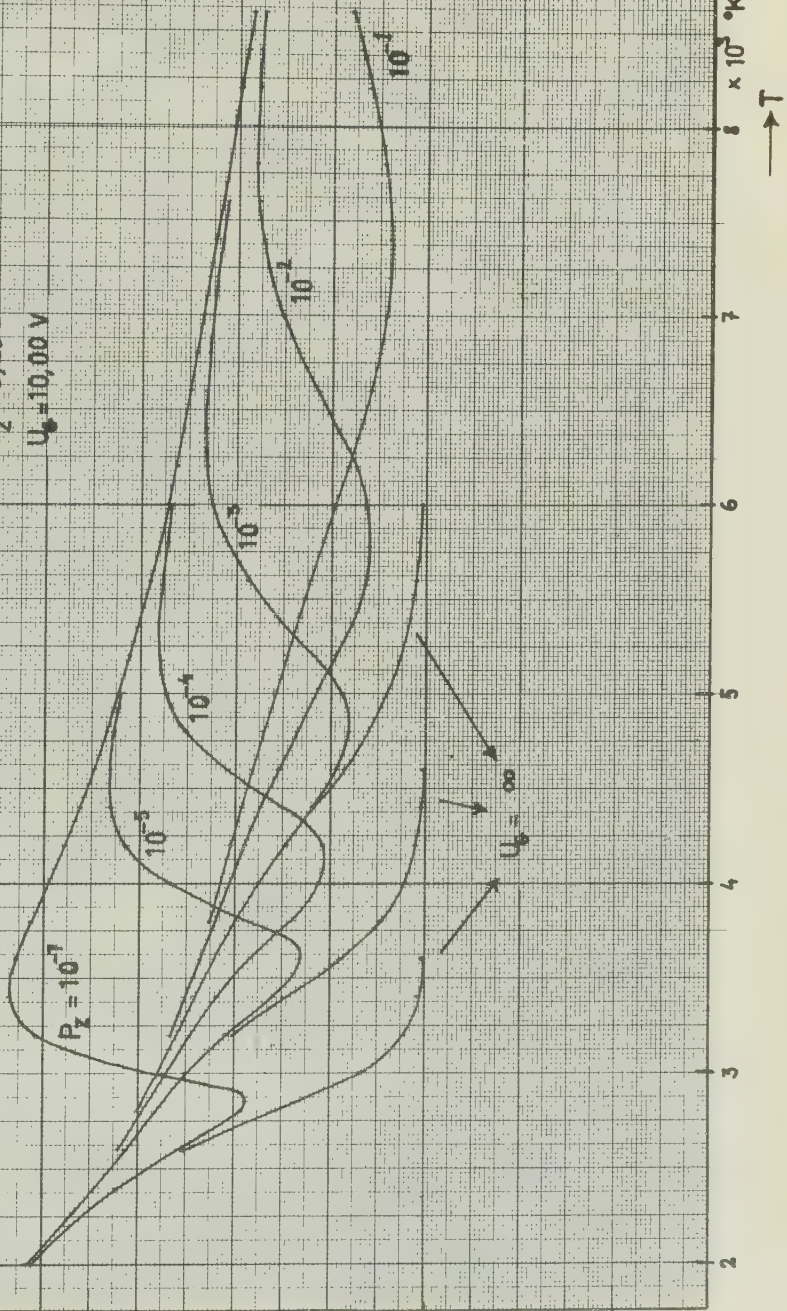
			S.
16.	HANSEN, G.	Optik <u>1</u> 227 1946	15
17.	HULDT, L.	Eine spektroskop. Unters. d. elektr. Lichtbogens u. d. Azetylen-Luftflamme Uppsala 1948	16
18.	BARTELS, H.	Z. Phys. <u>125</u> 598 1949 <u>126</u> 108 1949	17 17
19.	LANDOLT-BÖRNSTEIN	Bd. I/1 260 1950	18
20.	SEMEANOVA, O.	S.R. Acad. Sci URSS <u>51</u> 683 1946	21
21.	ENGEL v. A. u. STEENBECK, M.	Elektr. Gasentladungen 1934	21

Abb. 1

$U_Z = 5, 20 \text{ V}$
 $U_0 = 10, 00 \text{ V}$

$\frac{\delta \lg P}{\delta \lg T}$

↑



$T \times 10^3 \text{ °K}$
 →

Abb. 2

$U_Z = 3,85 \text{ V}$
 $U_0 = 10,00 \text{ V}$

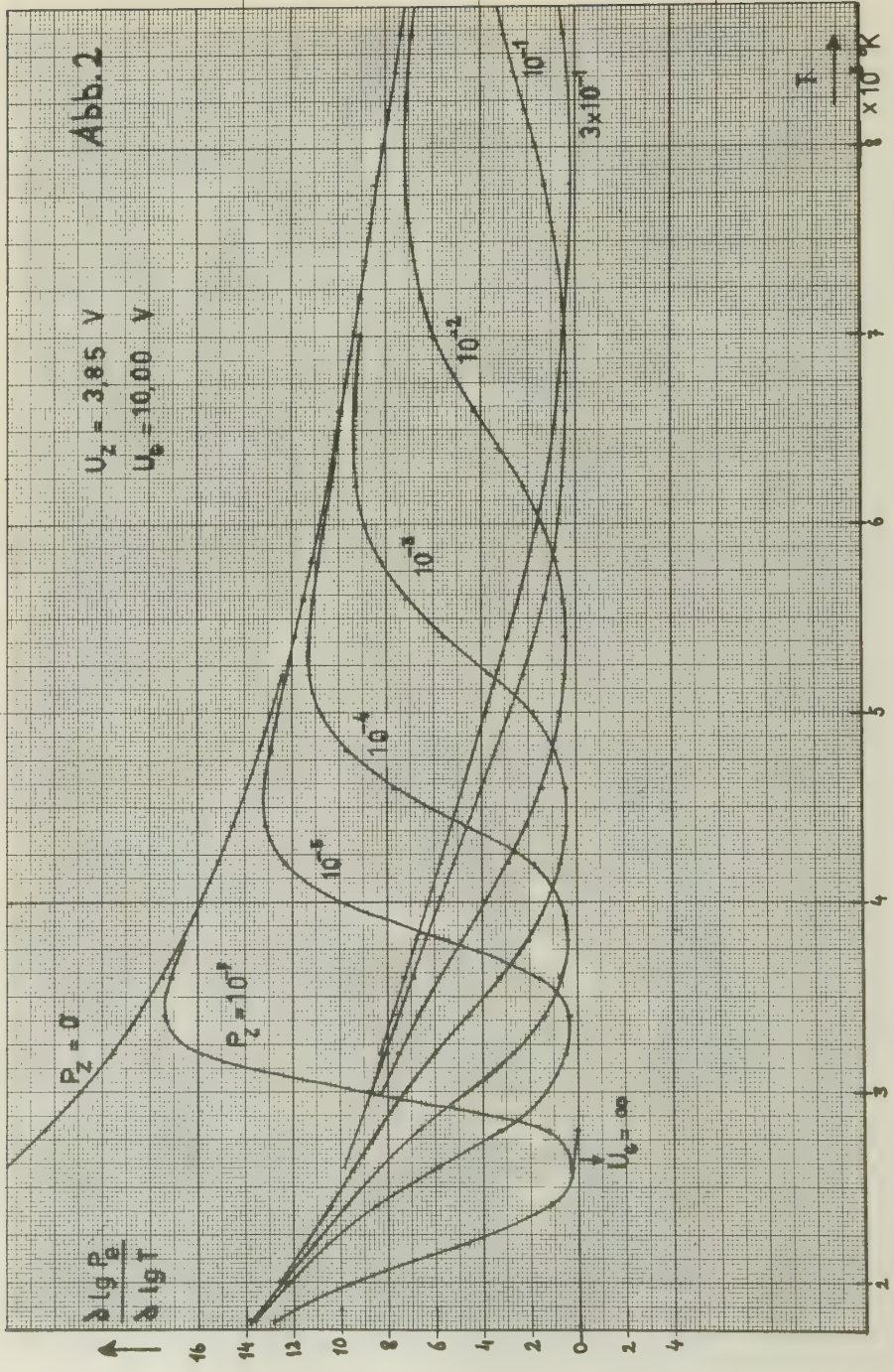


Abb. 3

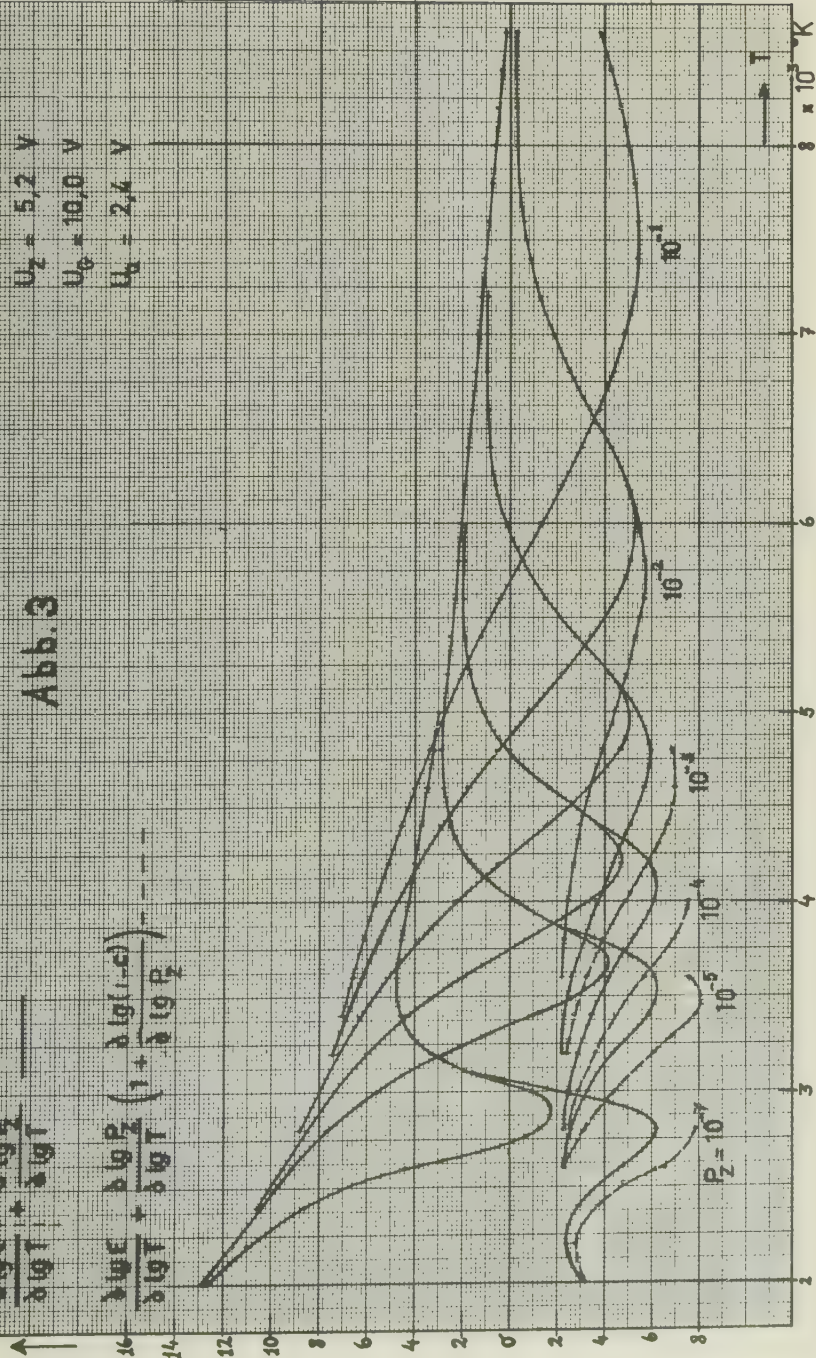
$$\frac{\partial \lg \epsilon}{\partial \lg T} + \frac{\partial \lg P_2}{\partial \lg T} \quad \text{---}$$

$$\frac{\partial \lg \epsilon}{\partial \lg T} + \frac{\partial \lg P_2}{\partial \lg T} \left(1 + \frac{\partial \lg (1-c)}{\partial \lg P_2} \right) \quad \text{---}$$

$$U_Z = 5,2 \text{ V}$$

$$U_C = 10,0 \text{ V}$$

$$U_0 = 2,4 \text{ V}$$



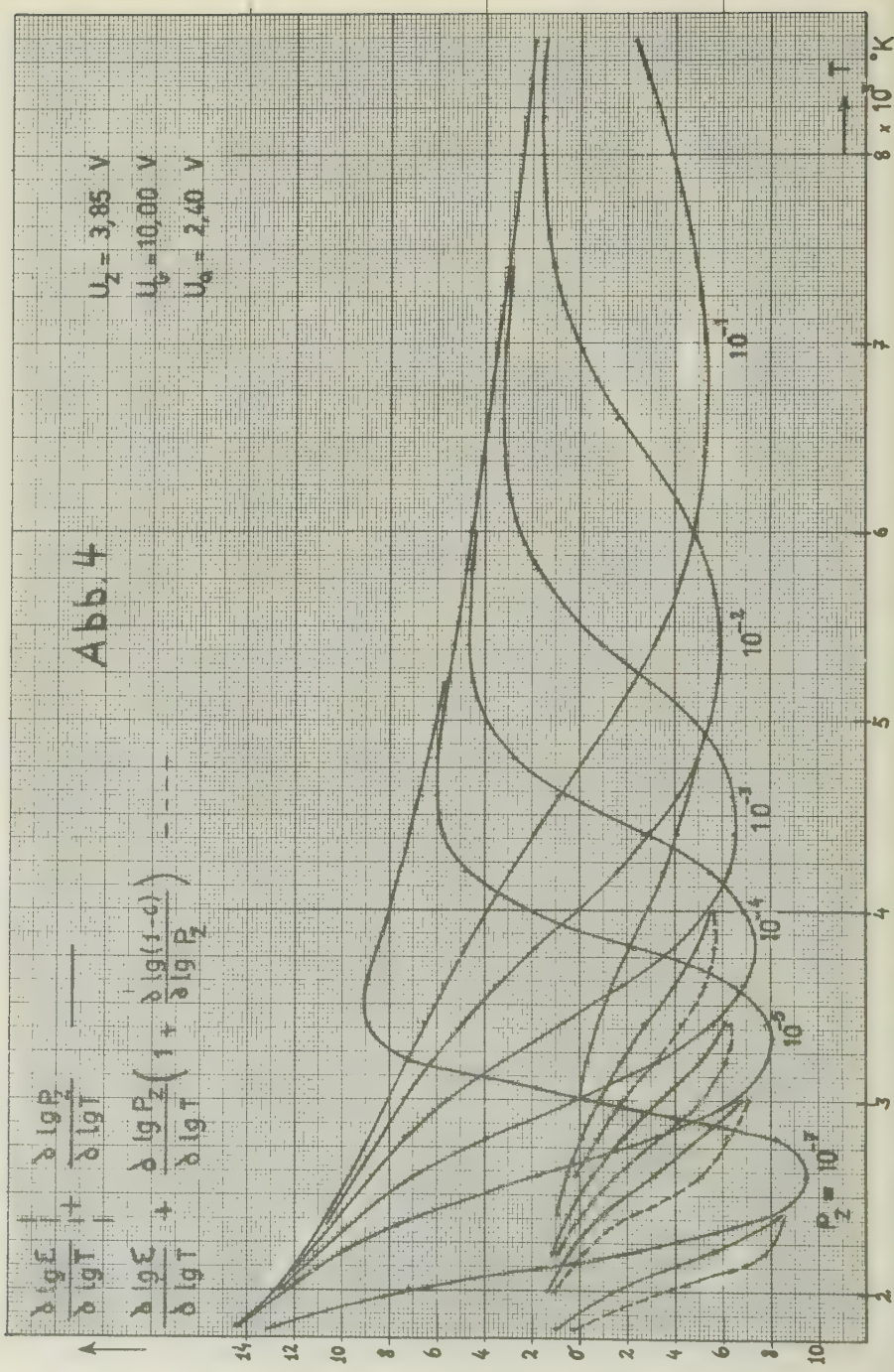
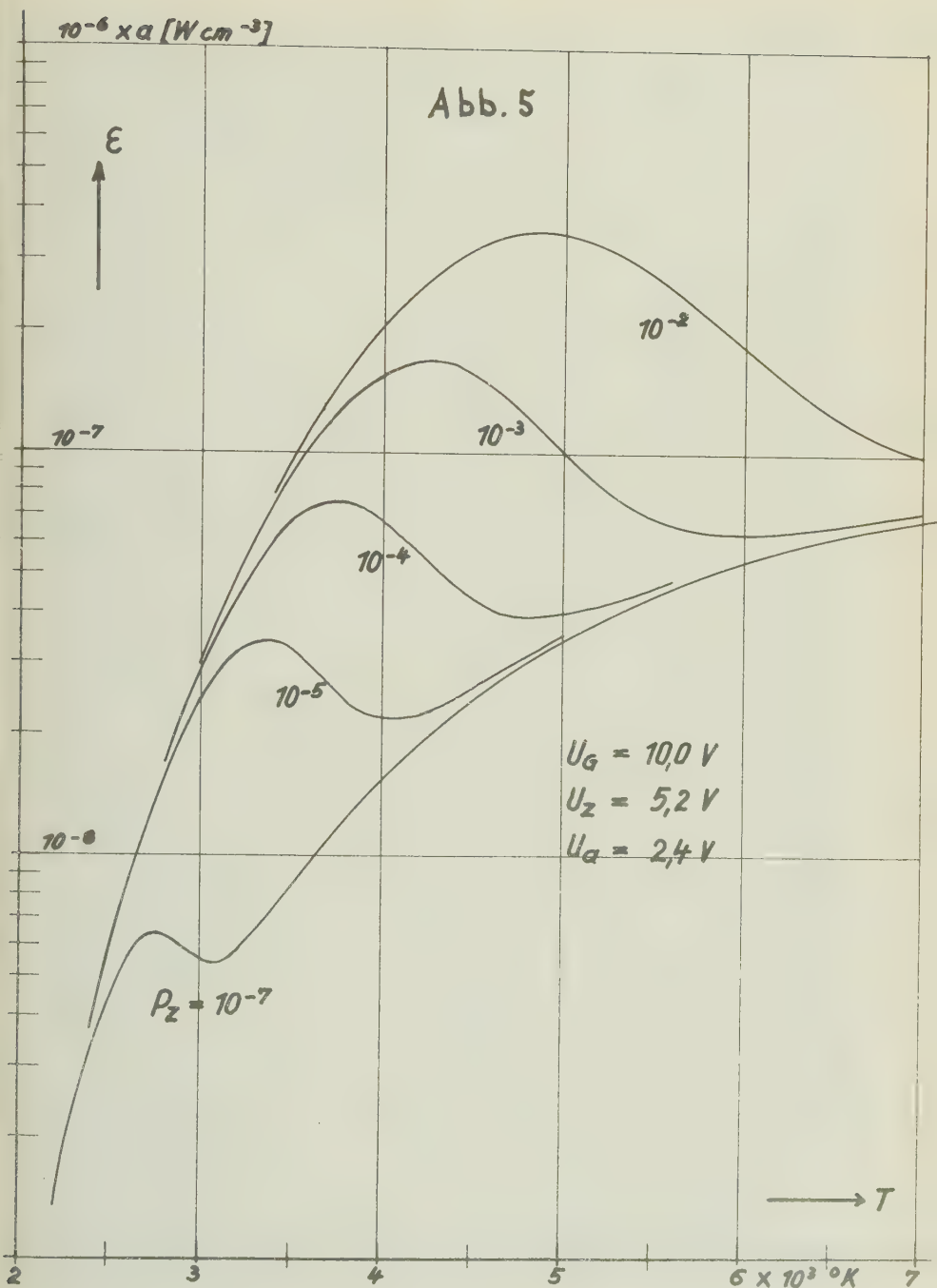
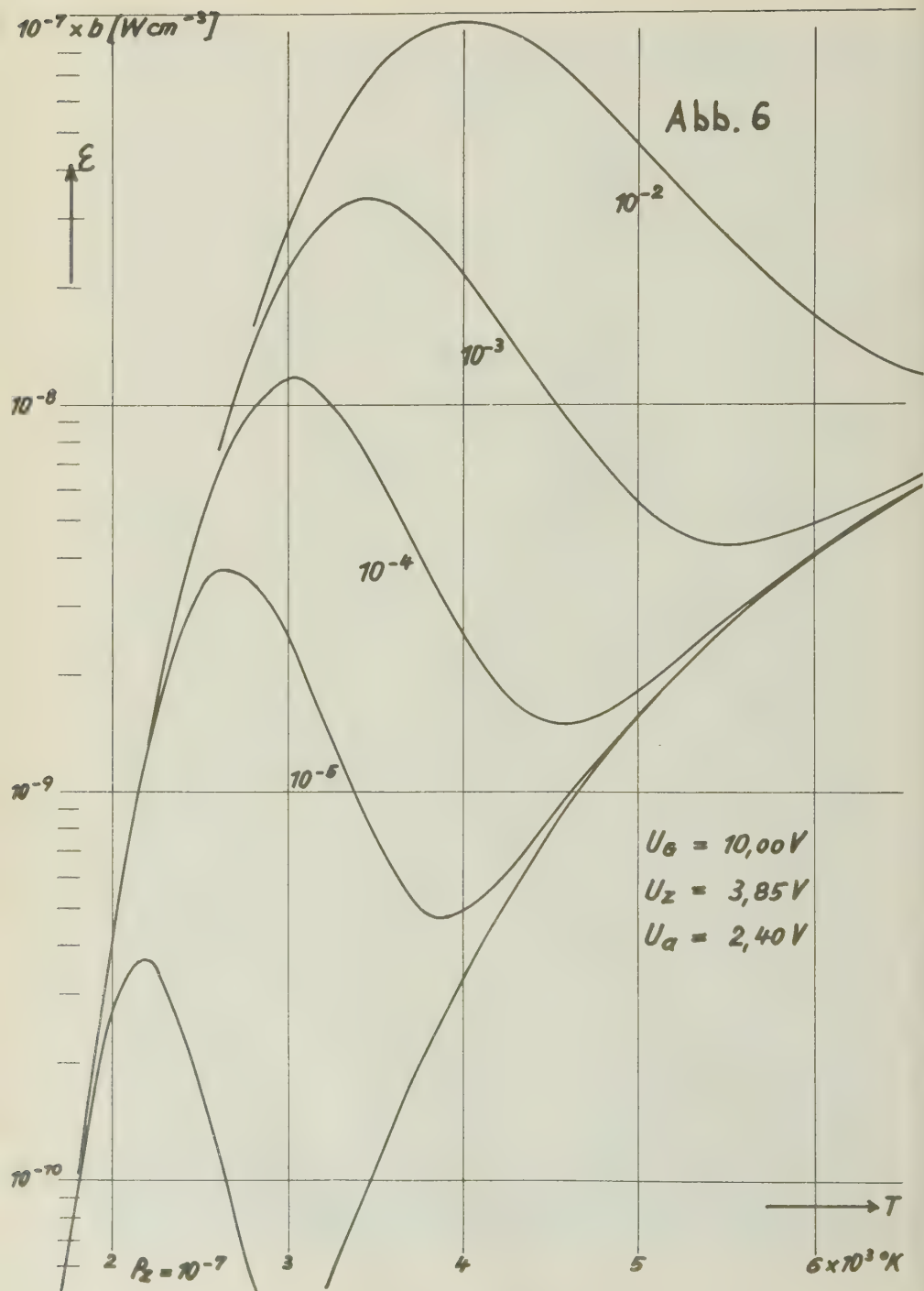
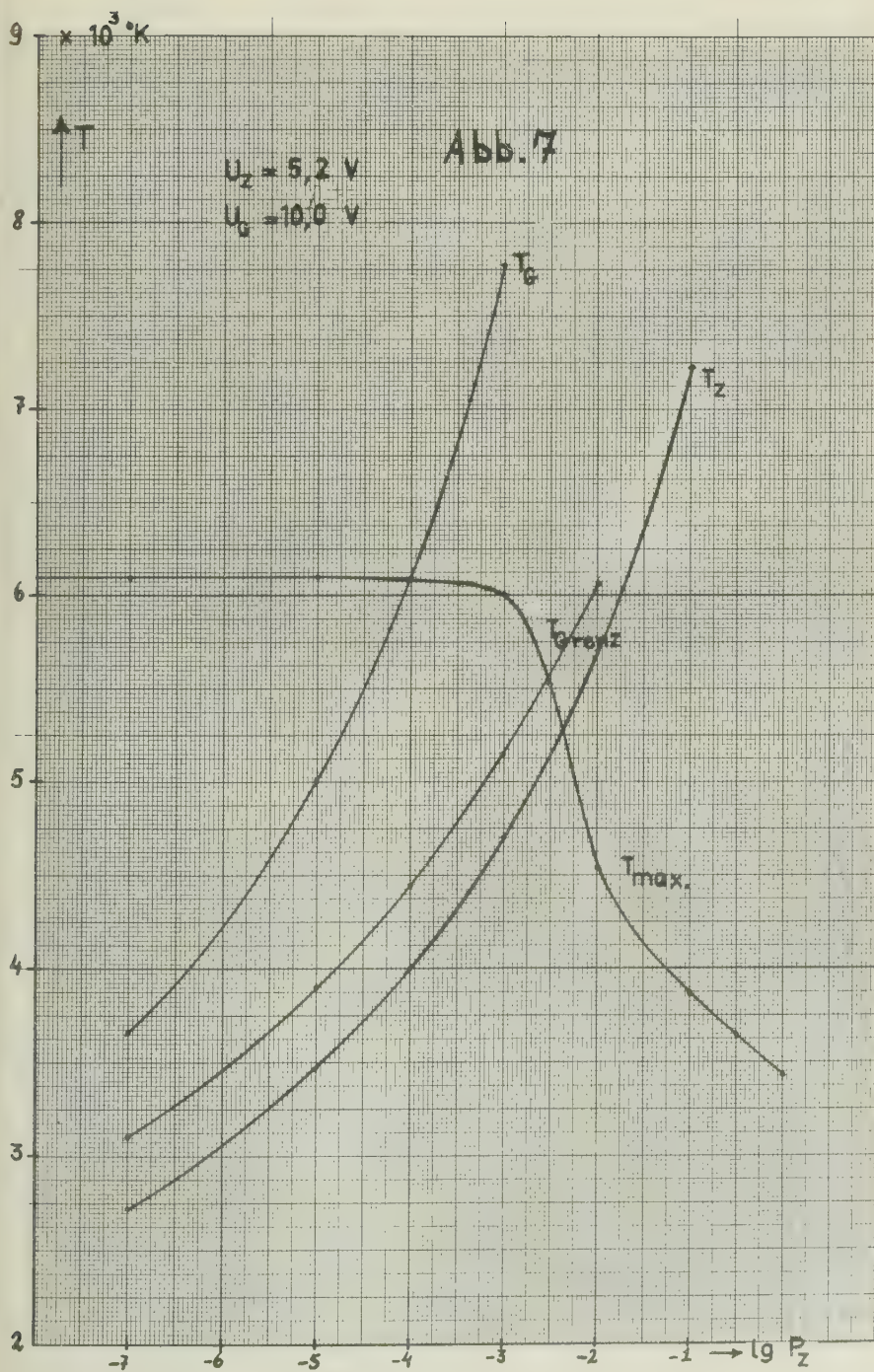


Abb. 5







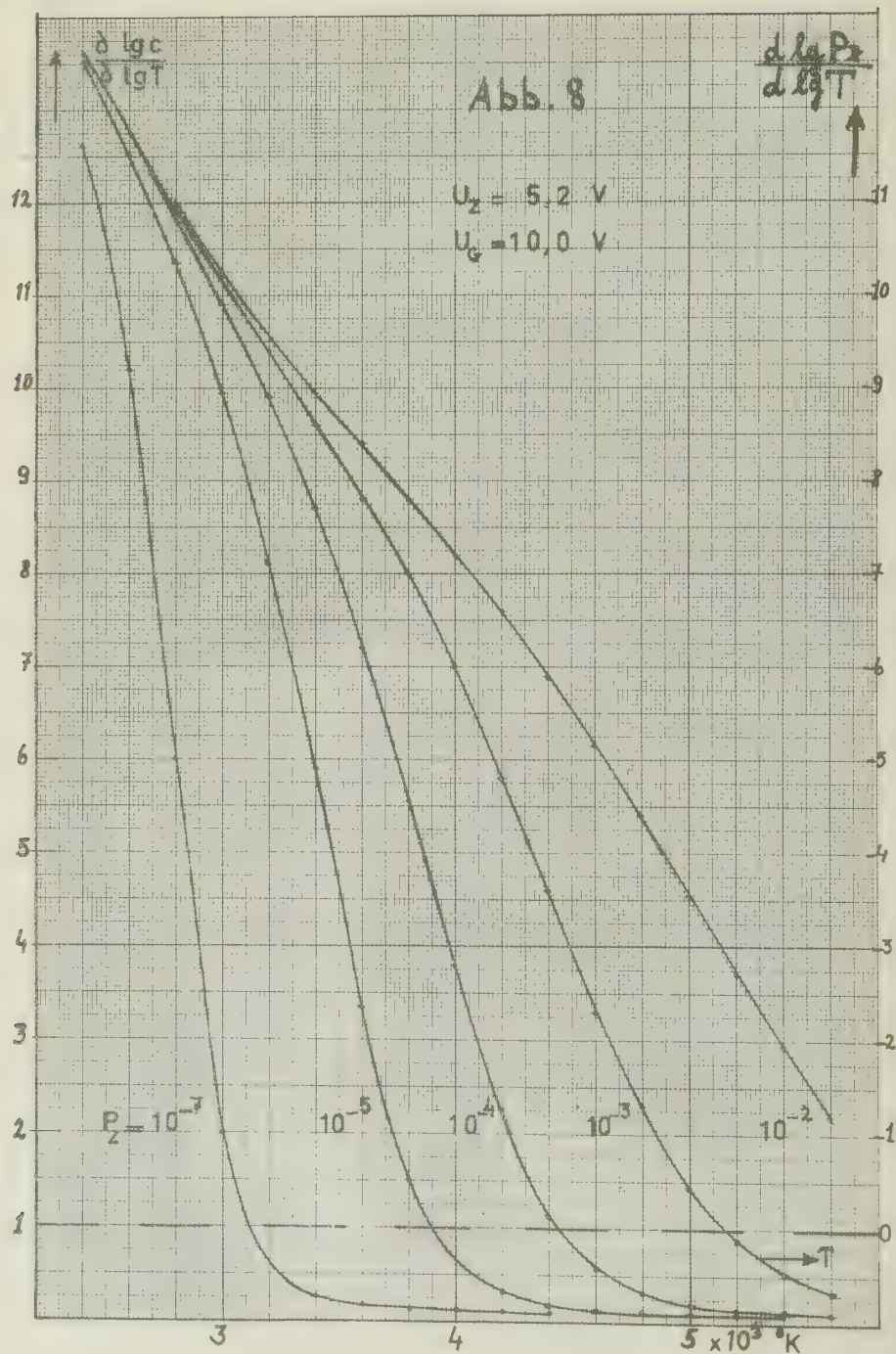


Abb. 10

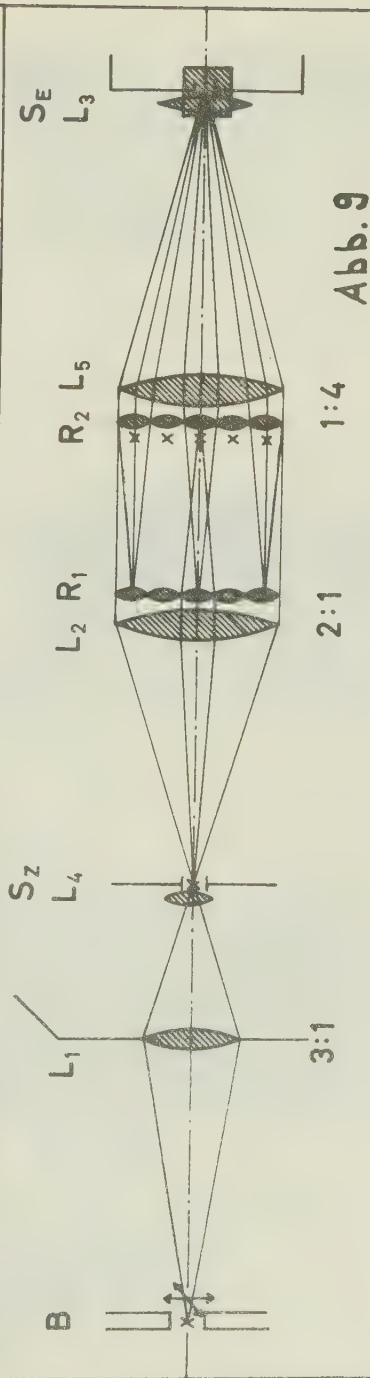
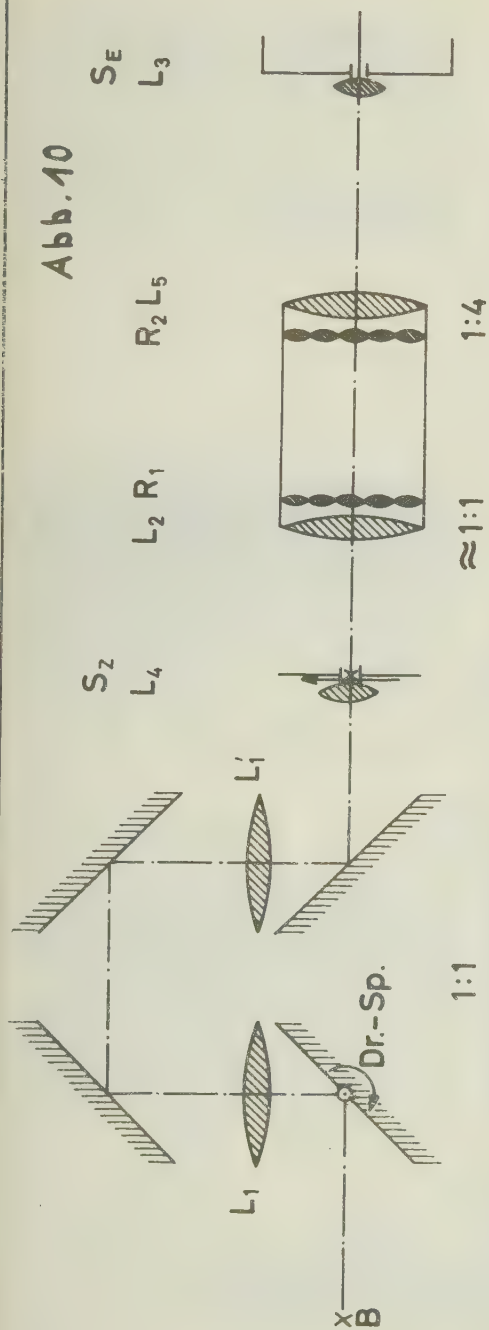


Abb. 9



a) BaI 5535 A
 $V_{\text{Bog}} = 60 \text{ V}$



b) BaI 5535 A
 $V_{\text{Bog}} = 40 \text{ V}$



c) Cs 4555 A
 $V_{\text{Bog}} = 60 \text{ V}$



d) Cs 4555 A
 $V_{\text{Bog}} = 40 \text{ V}$



e) Li 6708 A
 $V_{\text{Bog}} = 60 \text{ V}$



f) Li 6708 A
 $V_{\text{Bog}} = 40 \text{ V}$



g) ZnI 2p-2s 4810 A
 $V_{\text{Bog}} = 65 \text{ V}$

Abb. 11: Verteilung der Strahlungsdichte $J(x)$

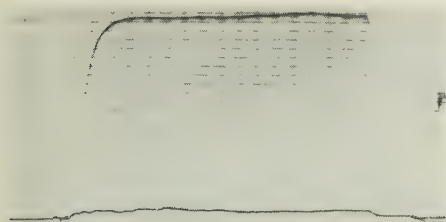


a) Kurzwellige Flanke
v. Na 5890 A

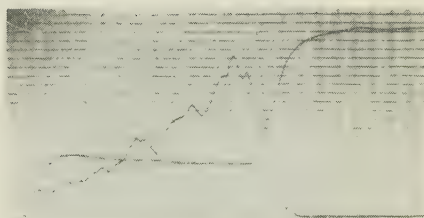


b) Scheitel v. Na 5890 A

Abb. 12: Verteilung der Strahlungsdichte $J(x)$
 $V_{\text{Bog}} = 30 \text{ V}$



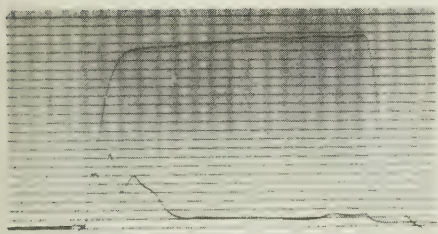
$$m_{\text{Ba}} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$$



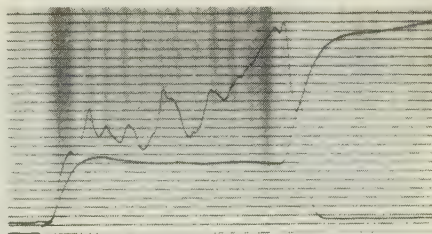
$$m_{\text{Ba}} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$$

$$m_{\text{Na}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

relat. Ordinatenmaßstab 1,0



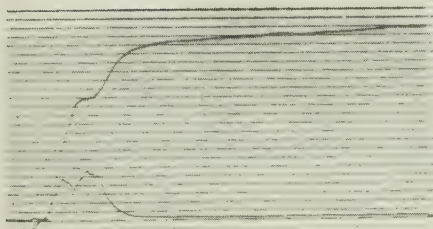
$$m_{\text{Ba}} = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$



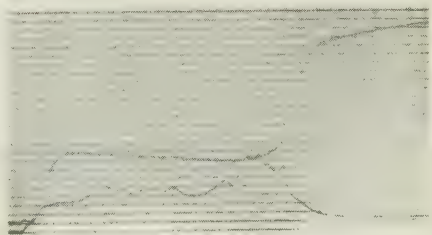
$$m_{\text{Ba}} = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

$$m_{\text{Na}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

relat. Ordinatenmaßstab 3,5



$$m_{\text{Ba}} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

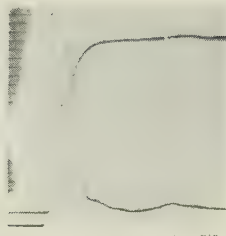


$$m_{\text{Ba}} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

$$m_{\text{Na}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

relat. Ordinatenmaßstab 14,0

Abb. 13: Zeitlicher Verlauf der Strahlungsstärke von
Ba I 5535 A im Kohlebogen.
1 cm gleich 2,25 sec.



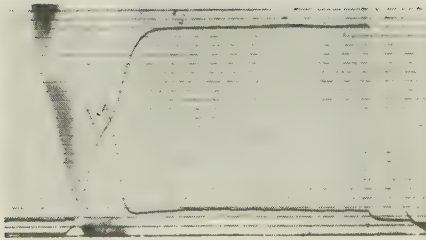
$$m_{\text{Zn}} = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

$$m_{\text{Zn}} = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

$$m_{\text{Na}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

a) Zn I 2p-2s 4810 Å

relat. Ordinatenmaßstab 1,0



$$m_{\text{Cs}} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

$$m_{\text{Cs}} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

$$m_{\text{Na}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

b) Cs 1s-2p 4555 Å

relat. Ordinatenmaßstab 1,0

Abb.14: Zeitlicher Verlauf der Strahlungsstärke im Kohlebogen.
1 cm = 2,25 sec.

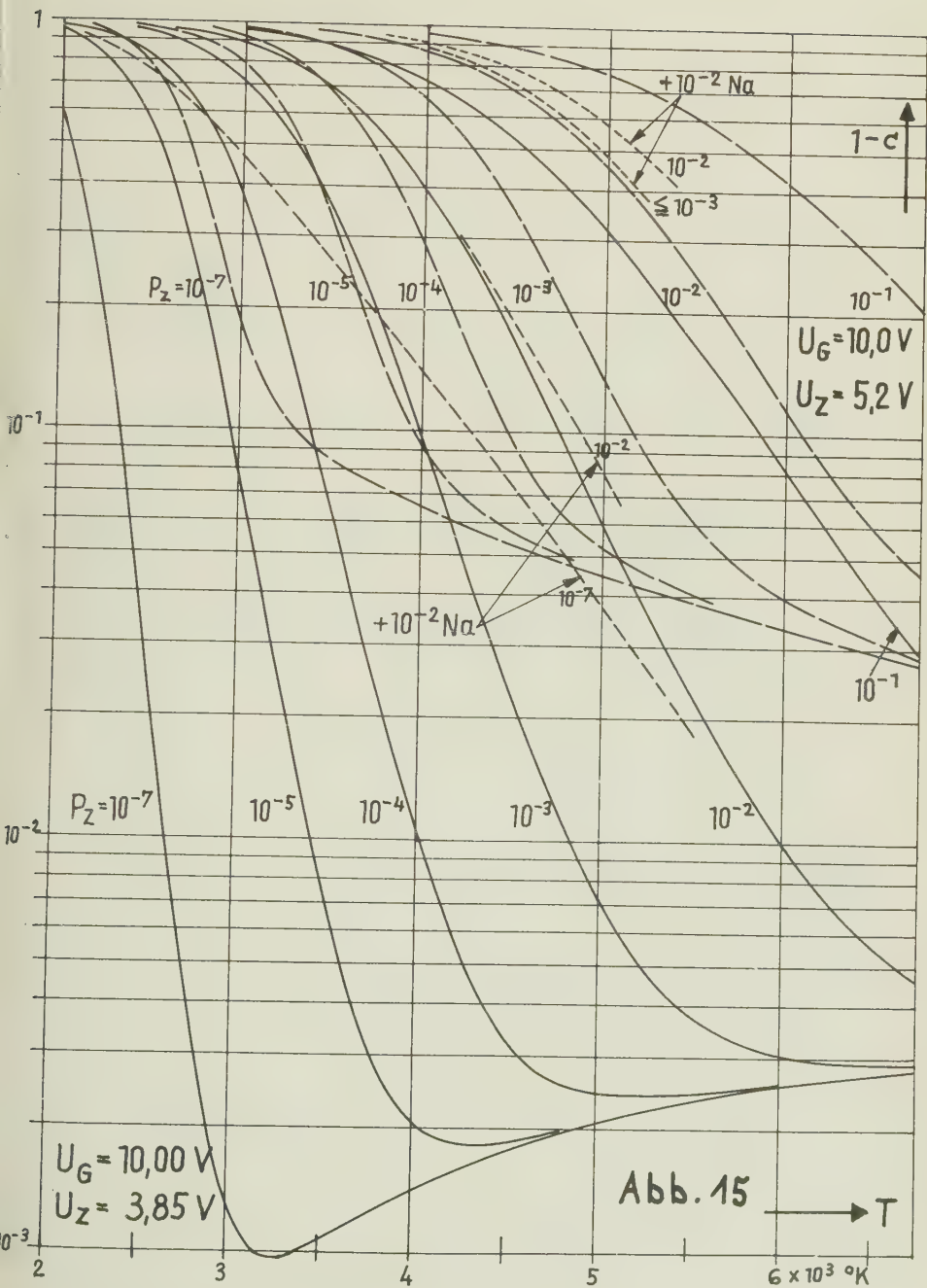


Abb. 15

Herrn Professor Dr. Walther Gerlach,
meinem hochverehrten Lehrer, möchte ich für
das fördernde Interesse, welches er dieser
Arbeit stets entgegenbrachte, meinen tiefen
Dank sagen.

LEBENS LAUF

Am 31. Mai 1924 wurde ich, Adrian Frhr. v. Oer, als Sohn des Berufsoffiziers Adrian Frhr. v. Oer und seiner Frau Elsa, geb. Lübbert in Kassel geboren.

Von 1930 bis 1934 besuchte ich zunächst die Volksschule in Erfurt und anschliessend die Volksschule in Parchim (Mecklbg.). Nach Besuch der Gymnasien in Parchim (Mecklbg.) und Demmin (Vorpommern) sowie der Oberrealschule in Nördlingen (Bayern) legte ich dort Ostern 1942 das Abitur ab.

Am 1. Juli 1942 trat ich in die Wehrmacht als Bewerber für die Offizierslaufbahn ein und kam als Leutnant 1945 in Gefangenschaft.

Im Sommer 1946 begann ich das Physik-Studium an der Universität München. Nach Beendigung einer bei den Zeiss-Opt.-Werken angefertigten experimentellen Diplomarbeit ("Zur Methodik der flammen-photometrischen Bestimmung von Na, K und Ca im Blutserum") legte ich im November 1951 an der Universität München die Diplom-Hauptprüfung für Physik ab. Anschliessend war ich bis zum Mai 1958 bei Professor W. Gerlach am 1. Physik. Institut der Universität München durch ein Assistenten-Stipendium der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft und als wissenschaftlicher Assistent der Universität beschäftigt.

Bis April 1959 arbeitete ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Professor E. Bagge an der Reaktor-Station Geesthacht (Institut für reine und angewandte Kernphysik der Universität Kiel).

Seit 1959 bin ich im Dienstbereich des Bundesministers für Verteidigung tätig.

